Appearancepotentiale bei der Feldionisation

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Norbert Ernst
aus Haltern

1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547205_0040

Appearancepotentiale bei der Feldionisation

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Norbert Ernst
aus Haltern

1. Berichter: Prof. Dr. J. Block

2. Berichter: Prof. Dr. K. Lindenberger

Tag der mündlichen Prüfung: 2.11.1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	3
1.1.	Grundlagen zur Feldionisation	3
1.2.	Energiedefizite, Appearancepotentiale und Oberflächenreaktionen	4
1.3.	Überlegungen zum minimalen Energiedefizit bei der Feldionisation	5
1.4.	Wahl der Versuchsanordnung	8
2.	VERSUCHSAUFBAU	10
2.1.	Prinzip	10
2.2.	Apparatur	10
2.2.1.	Gesamtübersicht	10
2.2.2.	Feldionenquellen	11
2.2.3.	Gaseinlaßsystem	11
2.2.4.	Massenspektrometer	12
2.2.5.	Nachweissystem	12
2.3.	Energiefilterlinse	13
2.3.1.	Allgemeine Überlegungen	13
2.3.2.	Wahl der Elektrodenanordnung	14
2.3.3.	Wichtige Parameter für die Linse	18
2.3.3.1.	Druck im Nachweissystem	18
2.3.3.2.	Einfallsrichtung der Ionen	19
2.3.3.3.	Einstellung der Potentiale der Hilfselektroden	20
3.	ERGEBNISSE	21
3.1.	Bestimmung der Austrittsspannung der Retarder-mikronetze	21
3.2.	Energieverteilungen und Appearancepotentiale von Ionen aus einer Drahtemitterfeldionen-quelle	22

Seite

3.2.1.	Bemerkungen zum Drahtemitter	22
3.2.2.	Xenon und Krypton am Drahtemitter	22
3.2.3.	Zyklohexan am Drahtemitter	23
3.2.4.	Hydrazin am Drahtemitter	24
3.3.	Appearancepotentiale und Energieverluste an Spitzenemittern	26
3.3.1.	Wolfram	26
3.3.2.	Rhodium und Platin	26
4.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	29
4.1.	Minimale Spannungsverluste von Xenon- und Kryptonionen an Spitzenemittern, Einfluß der Polarisationsenergie	29
4.2.	Wolframdrahtemitter	29
4.2.1.	Xenon und Krypton Abschätzung der Leitfähigkeit der organischen Mikronadeln	29
4.2.2.	Zyklohexan, Eigenschaften der Mikronadeln, Feldkondensation	32
4.2.3.	Hydrazin, Oberflächenreaktionen	36
4.3.	Spitzenemitter	39
4.3.1.	Bemerkung zu dielektrischen Spannungsverlusten erläutert am Beispiel NO-Wolframspitze	39
4.3.2.	Ammoniak an Rhodium und Platin	41
5.	ZUSAMMENFASSUNG	44
6.	ANHANG 1: Abschätzung der Korrektur für $\Delta E_{o_{TH}}$	45
7.	ANHANG 2: Aktivierter Draht als Feldionenemitter	47
8.	LITERATURVERZEICHNIS	48
9.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	53

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

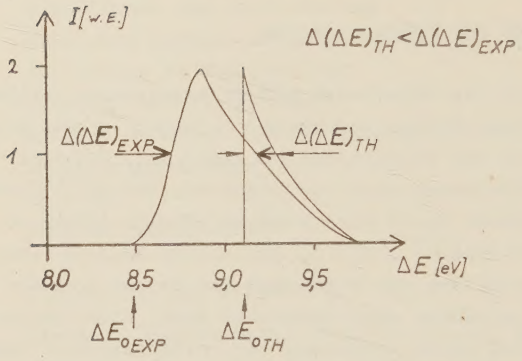
1.1. Grundlagen zur Feldionisation

Einführungen in die Grundlagen der Feldionisation findet man in den Werken von Müller und Tsong[1], Gomer[2] und Beckey[3]. Der Mechanismus der Feldionisation wurde experimentell durch Energieverteilungsmessungen von Tsong und Müller[4] untersucht und zunächst durch eine eindimensionale Näherung (WKB-Methode) beschrieben[1]. Die so berechnete Halbwertsbreite der Energieverteilung von Feldionen ist jedoch doppelt so groß wie der gefundene experimentelle Wert. Eine bessere Übereinstimmung wird durch Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie erzielt[5]. Diese liefert einen scharfen Einsatz der Energieverteilung bei dem minimalen Energiedefizit ΔE_o (Abb.1). Die Ursache dafür liegt im Pauli Prinzip. Elektronenzustände unterhalb der Fermienergie E_F (Abb.2) dürfen nicht zusätzlich besetzt werden. Das Atom kann sich deswegen mit seinem Coulombpotential so weit der Oberfläche nähern, bis der Elektronengrundzustand des Atoms etwa mit der Fermienergie des Metalls übereinstimmt (Abb.2). Nun kann das Atomelektron in unbesetzte Zustände des Metalls tunneln. Das dabei entstandene Ion, welches ein Energiedefizit ΔE_o gegenüber der Oberfläche aufweist, entfernt sich im elektrischen Feld F_o von der Metalloberfläche.

Der Erfolg der Rechnungen von Boudreaux und Cutler besteht darin, daß die berechneten Energieverteilungen eine schmalere Halbwertsbreite aufweisen als die gemessene Verteilung (Abb.1). Im Experiment[4] wird nämlich eher eine breitere Energieverteilung gemessen als natürlicherweise vorgegeben ist[4].
Für das minimale Energiedefizit ΔE_o von H^+-Ionen liefert das Experiment von Tsong und Müller[4] einen etwa 0,7eV kleineren Wert als Boudreaux und Cutler berechnen (Abb.2). Die Rechnung berücksichtigt nicht die Dissoziation des molekularen Wasser-

Abbildung 1

Energieverteilung von H^+-Feldionen



Die berechnete[5] Halbwertsbreite $\Delta\ (\Delta E)_{TH}$ ist schmaler als die gemessene[4] $\Delta\ (\Delta E)_{EXP}$. Das theoretisch ermittelte minimale Energiedefizit $\Delta E_{0\,TH}$ ist etwa 0,7 eV größer als das im Experiment gemessene:

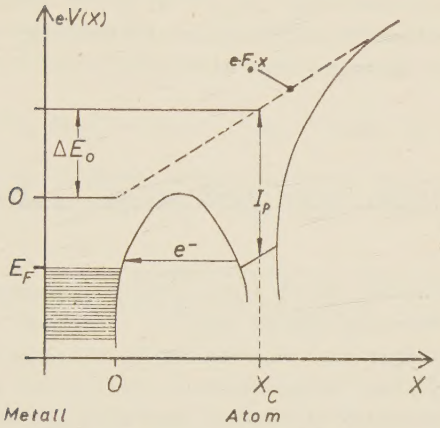
$\Delta E_{0\,TH} = 9{,}1\ eV^{+)} \quad > \Delta E_{0\,EXP} \simeq 8{,}2 \ldots 8{,}6\ eV$

Die Größe I (Ionisationswahrscheinlichkeit pro Energiedefizit ΔE) ist in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben.

+) Boudreaux und Cutler[5] geben x_c zu 3,52 Å bei einer Feldstärke von 2,3 $\frac{V}{Å}$ an. Die Angabe des minimalen Energiedefizits ΔE_0 muß durch zusätzliche Terme korrigiert werden (Anhang 1).

Abbildung 2

Mechanismus der Feldionisation[1][5]



Eindimensionales Modell für die potentielle Energie e·V eines Elektrons im System Atom im hohen elektrischen Feld F_o vor einer Metalloberfläche. Der Ursprung des Coulombpotentials des Atoms hat den minimalen Abstand x_c von der Metalloberfläche. Das Elektron befindet sich zunächst im atomaren Zustand - I_p und tunnelt dann in unbesetzte metallische Zustände oberhalb der Fermienergie E_F. Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt mit kleiner werdender Breite des Potentialwalls (zunehmende Feldstärke F_o) zu.

stoffs. Nach Tsong und Müller[4] führt diese zu einer Erniedrigung des Energiedefizits ΔE_o.[+] Es tritt also die Frage auf, ob eine Bestimmung des Energiedefizits ΔE_o molekulare thermodynamische Daten liefern kann.

1.2. Energiedefizite, Appearancepotentiale und Oberflächenreaktionen

Anway[6] hat versucht, durch Energieverteilungsmessungen an protonierten Wassermolekülen (H_3O^+) Informationen über Oberflächenreaktionen zu gewinnen. Er benutzte einen von Jason[7] entwickelten Versuchsaufbau, der in der Ionenquelle eine Energiefilterlinse (Retarder) enthält. Ein magnetisches Massenspektrometer trennt die Massen, der am Feldionenemitter gebildeten Ionen. Anway leitet das minimale Energiedefizit zu $\Delta E_o = I_p - \phi_E - \Delta E_p$ ab.[++] Hier ist I_p die Ionisationsenergie des Moleküls, ϕ_E die Austrittsarbeit des Emitters und ΔE_p ein Polarisationsterm, der kleiner als die Messgenauigkeit (<50mV) sein soll. Für Stickstoff erhält Anway bei bekannter

---

[+] Es wird angenommen, daß jedes Wasserstoffatom nach der Dissoziation des Moleküls die Hälfte der Dissoziationsenergie in Form von kinetischer Energie erhält (etwa 1,3 eV). Nach der Beziehung $\delta_o = I_p - \phi_R - 1{,}3$ V (siehe 1.3.) wäre dann mit einem minimalen Spannungsverlust δ_o (entspricht bis auf eine Austrittsarbeitskorrektur dem minimalen Energiedefizit ΔE_o) von 7,66 V zu rechnen. Dieser Wert liegt unter dem von Tsong und Müller (4) experimentell bestimmten Bereich von etwa 8,2-8,6 V. Nach neueren experimentellen Erfahrungen (9)(9a) kann diese Angabe nur eine obere Grenze für den wirklichen Wert des minimalen Spannungsverlustes darstellen. Dies hängt mit dem Signal- zu Rauschverhältnis bei der Bestimmung von Appearancepotentialen zusammen (2.3.3.).

[++] Dieser Ausdruck wird in 1.3. kritisch diskutiert.

Ionisationsenergie I_p aus $\phi_R = I_p - e \cdot \delta_o$ (δ_o Spannung zwischen Emitter und Retarder, e Elementarladung) die Retarderaustrittsarbeit ϕ_R . Für H_3O^+- Ionen gibt er folgenden Wert für das Appearancepotential AP an:

$$AP(H_3O^+) = e \cdot \delta_o\ (H_3O^+) + \phi_R = (8{,}83 \pm 0{,}05)\ eV$$

Diese Zahl liegt deutlich unter dem Wert, der bei Elektronenstoßversuchen an H_3O-Molekülen angeblich gefunden wurde (10,9 eV)[8].

Anway stellt folgende Reaktionsgleichung für die Bildung des H_3O^+-Ions an einem Wolframfeldionenemitter auf:

$$2OH^{\bullet} + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + O_2 + e^- \qquad \Delta H\ (H_3O^+) = 8{,}69\ eV$$

Die Bildungswärme ΔH für ein H_3O^+-Ion gibt Anway[6] für die obige Reaktionsgleichung zu 8,69 eV an. Die OH-Radikale sollen durch eine Reaktion auf der Wolframoberfläche gebildet werden:

$$H_2O_{gas} + H_2O_{flüssig} \longrightarrow H_3O^+ + OH^{\bullet} + e^-$$

Trotz der Einschränkungen, die Anway macht (willkürlich angenommene Oberflächenreaktion, mangelnde Kenntnis der Phase der Wassermoleküle auf der Wolframoberfläche), erscheint es lohnenswert, der Frage nachzugehen, inwieweit ähnliche Erscheinungen bei anderen Substanzen zu beobachten sind. Neuere Arbeiten[9][10] unterstützen die Überlegungen von Anway.

1.3. Überlegungen zum minimalen Energiedefizit bei der Feldionisation von Atomen

Ein Atom möge sich im Zustand vernachlässigbarer kinetischer Energie[+] an der Stelle x_c im elektrischen Feld F_o vor einem

[+] Diese Annahme ist prinzipiell nicht gerechtfertigt. Sie trifft den Sachverhalt aber in den meisten Fällen, da durch thermische Akkomodation (1) die Polarisationsenergie des Atoms zum größten Teil an den Emitter abgegeben wird.

Metallemitter befinden (Abb.2). Der Fall, daß das Atom an der Metalloberfläche elastisch reflektiert wird (keine thermische Akkomodation), wird unten diskutiert. Ist das Atom feldionisiert, verläßt das Ion das elektrische Feld mit folgender kinetischer Energie:

$$\frac{1}{2} m v_{max}^2 = e \cdot \phi_o - e \cdot F_o \cdot x_c - \frac{e^2}{4 \cdot x_c} - E_p(J) \qquad (1)$$

ϕ_o Potential des Metallemitters

$E_p(J)$ Polarisationsenergie des Ions

Das Energiedefizit $e \cdot \Delta\phi$, welches das Ion gegenüber dem Potential ϕ_o des Emitters aufweist, berechnet sich aus (1) zu:

$$\begin{aligned} e \cdot \Delta\phi &= \Delta E_o \\ &= e \cdot \phi_o - \frac{1}{2} m v_{max}^2 \\ &= e \cdot F_o \cdot x_c + \frac{e^2}{4 \cdot x_c} + E_p(J) \qquad (2) \end{aligned}$$

Diese einfach abgeleitete Beziehung für das minimale Energiedefizit ist mit dem von Boudreaux und Cutler gemachten Potentialansatz (siehe Anhang 1) zu vergleichen. Man erhält ebenso neben dem Potential $F_o \cdot x_c$ einen Bildkraftterm $\frac{e}{4 \cdot x_c}$ und einen Polarisationsanteil E_p (J).
Um den Ausdruck für den Potentialverlust $\Delta\phi$ in für die Messung besser zugängliche Größen umzuformen, benutze ich folgende Beziehung:[12][1]+)

+) Nach Gomer(12) erhält man diese Beziehung, wenn man die Energie des Ionenzustands vor einer Metalloberfläche unter Berücksichtigung eines elektrischen Feldes mit der Energie des Atomzustandes gleichsetzt.

$$e \cdot F_o \cdot x_c = I_p - \phi_E - \frac{e^2}{4 x_c} + E_p(N) - E_p(J)$$

Es ergibt sich also für das Energiedefizit $e \cdot \Delta\phi$ bei thermischer Akkomodation:

$$e \cdot \Delta\phi = I_p - \phi_E + E_p(N) \qquad (3)$$

I_p ist die Ionisierungsenergie des freien Atoms und $E_p(N)$ die Polarisationsenergie des Atoms.
Für den Fall elastischer Reflexion des einfallenden Atoms an der Emitteroberfläche und nachfolgender Feldionisation (keine thermische Akkomodation) ergibt sich:

$$e \cdot \Delta\phi = I_p - \phi_E \qquad (4)^{*)}$$

Im Buch von Müller und Tsong[1] enthält $e \cdot \Delta\phi$ noch einen Bildkraftterm, der nach obiger Ableitung nicht zu berücksichtigen ist. Dies wird inzwischen auch von anderen Autoren berichtet.[10][13] In der Arbeit von Anway[6] findet sich ein Ausdruck für $e \cdot F_o \cdot x_c$ (Seite 2018, Gleichung (4)), welcher eine unzutreffend abgeleitete Ionisierungsenergie für die Gomer'sche Energiebilanz[12] enthält.**) Der so abgeleitete Ausdruck für das Energiedefizit findet sich auch in der Arbeit von Waugh und Southon.[14]
Nach (3) und auch (4) führt eine Messung des minimalen Energiedefizits im wesentlichen ($E_p(N)$ ist klein) zur Bestimmung der Ionisierungsenergie I_p eines freien Atoms. Im Abschnitt 4 dieser Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse mit diesen Überlegungen verglichen.

---

*) Im weiteren Text werden I_p, AP, ϕ_E und ϕ_R in der Dimension Volt angegeben. Wegen $\Delta\phi = \delta_o + \phi_E - \phi_R$ (Abb.3) gilt: $\delta_o = I_p - \phi_R$

**) In einer soeben eingereichten Arbeit[44] wird ebenfalls darauf hingewiesen, daß Anway[6] für I_p nicht ein unter Feldbedingungen geändertes Ionisierungspotential $I'_p = I_p - \Delta E_p$ in die Gomer'sche Energiebilanz einsetzen darf. In diese Bilanz geht nämlich der Polarisationsterm ΔE_p bereits ein.

1.4. Wahl der Versuchsanordnung

Will man minimale Energiedefizite von Produkten von Ionen- und Molekülreaktionen an Feldionenemitteroberflächen untersuchen, ist sowohl eine Massen- als auch Energieanalyse der gebildeten Ionen durchzuführen. Dies kann prinzipiell mit einem hochauflösenden magnetischen Massenspektrometer gemacht werden. (Ein magnetisches Massenspektrometer trennt sowohl Massen und kinetische Energien der einfallenden Ionen.) In der Praxis hat dieses Verfahren jedoch mindestens zwei entscheidende Nachteile:

1. Eine genaue und absolute Festlegung der Energieskala ist sehr schwierig.
2. Linsenfehler des magnetischen Sektorfeldes verfälschen die Bestimmung des Einsatzes der differentiellen Energieverteilung.

Eine Trennung von Massen- und Energieanalyse muß so erfolgen, daß man:

1. Ionen gleicher Massenzahl auf ihre integrale Energieverteilung untersuchen kann,
2. möglichst genau den Einsatz der Energieverteilung mißt (geringer Untergrundeffekt).

Retardingmethoden bieten die Möglichkeit, integrale Energieverteilungen zu bestimmen. Wählt man eine Anordnung, wie die von Jason[7], hat man zwar durch den in der Ionenquelle eingebauten Energieanalysator die Möglichkeit, absolut eine Energieskala festzulegen, jedoch sind Untergrundeffekte (wie z.B. Restgasionisation) wegen des erhöhten Druckes bei Einlaß von Meßgasen zu erwarten.
Da in unserer Arbeitsgruppe mehrere magnetische Massenspektrometer unterschiedlichen Auflösungsvermögens und Transmission benutzt werden, bietet sich eine Kombination von magnetischer

und elektrostatischer Filterung der Feldionen an. Die Energieanalyse mit Hilfe einer Energiefilterlinse sollte dabei nach der Massenanalyse stattfinden, da in der Regel im Nachweisteil der Spektrometer kleine Meßgasdrücke herrschen ($\lesssim 10^{-7}$ torr).

Im nächsten Abschnitt wird auf die Versuchsanordnung näher eingegangen.

2. VERSUCHSAUFBAU

2.1. Prinzip (Abb.3)

Im hohen elektrischen Feld F_o nahe der Emitterspitze E werden Atome und Moleküle feldionisiert. Die im Abstand x_c vor der Emitteroberfläche gebildeten Ionen fallen durch die Zieheelektrode und werden im Massenfilter nach Masse sortiert. Auf dem Weg zum Retarder R werden die Ionen so gebremst, daß die schnellsten Teilchen gerade den Retarder erreichen, aber im Nachweissystem nicht mehr registriert werden. Die Batteriespannung ε_o erzeugt eine Potentialdifferenz $\Delta\phi$ zwischen Emitter und Retarder. (Im weiteren Text wird ε_o minimaler Spannungsverlust genannt.) $\Delta\phi$ entspricht dem (minimalen) Potentialdefizit der Ionen (bezogen auf das Emitterpotential ϕ_o).
In Abbildung 4 ist der benutzte Versuchsaufbau schematisch wiedergegeben. Die Apparatur wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.2. Apparatur

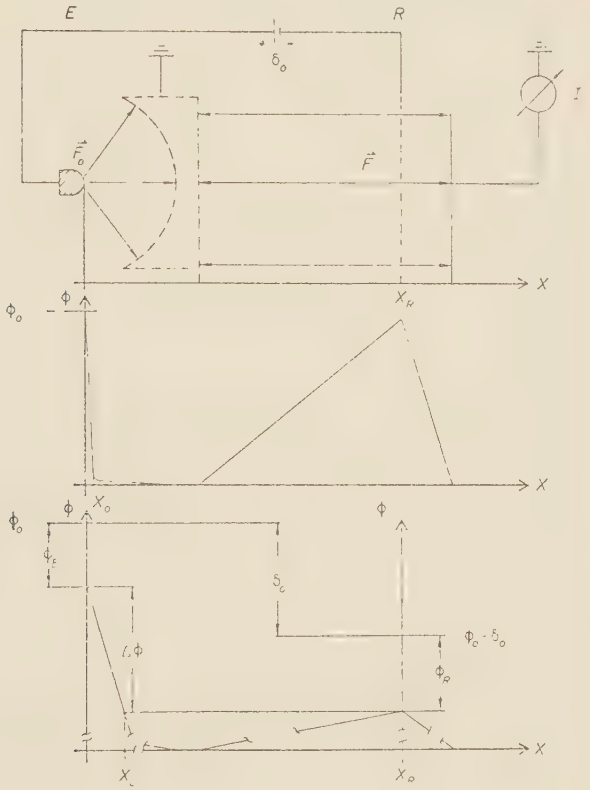
2.2.1. Gesamtübersicht (Abb.5)

Es wurde ein Massenspektrometer Inghram'scher Bauart[15] mit Feldionenquelle und SEV-Nachweissystem[18] verwendet. Der Quellenraum wird durch zwei Pumpen evakuiert: Eine 80 l/s Hg-Diffusionspumpe mit zwei Kühlfallen und eine 20 l/s Vacionpumpe. Am Trennrohr ist eine 80 l/s Vacionpumpe angeschlossen. Das Nachweissystem mit Energiefilterlinse wird von einer 20 l/s Vacionpumpe gepumpt.
Es ließen sich Restgasdrücke von 1×10^{-9} torr erreichen. Zwischen

Abbildung 3

Prinzip des Versuchsaufbaus

Emitter Ziehelektrode Massenfilter Retarder Nachweissystem



δ_o minimaler Spannungsverlust (Batteriespannung)

F_o Feldstärke vor der Emitterspitze ($F_o >> F$)

Φ_o Emitterpotential

x_c minimaler Abstand eines Ions von der Emitteroberfläche (Abb.2)

$\Delta\Phi$ minimales Potentialdefizit eines Ions

Φ_E, Φ_R Austrittsspannungen Emitter bzw. Retarder

Dem untersten Diagram entnimmt man folgende Beziehung:

$$\Delta\Phi = \delta_o + \Phi_R - \Phi_E$$

Abbildung 4

Schema des Versuchsaufbaus

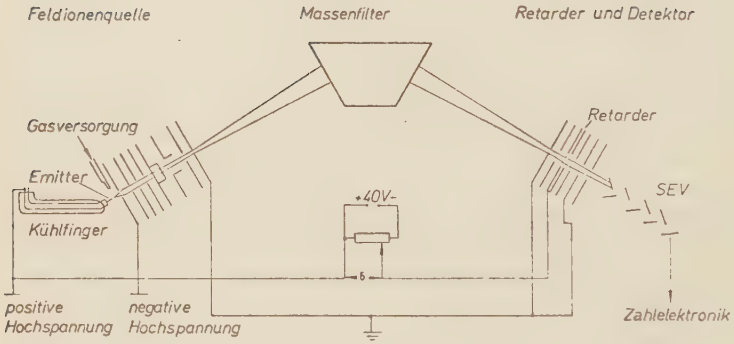
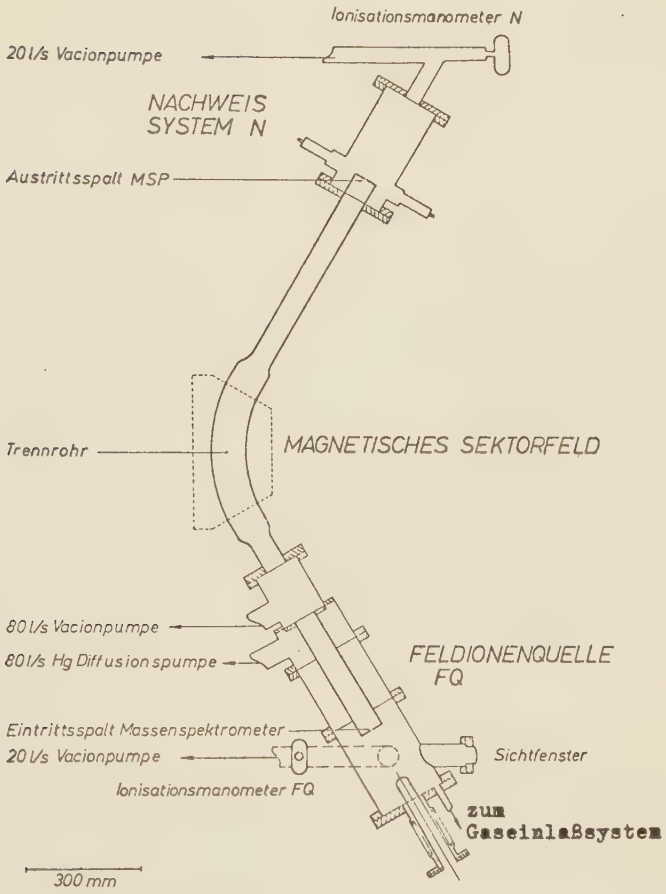


Abbildung 5

Vakuumsystem Gesamtapparatur



Quellenraum und Nachweissystem herrschte ein Druckunterschied von zwei Größenordnungen während des Meßbetriebs.

2.2.2. Feldionenquellen

Die erste Anordnung in der Feldionenquelle (Abb.6)[16] enthält eine Ionisationskammer, die mit dem Gaseinlaßsystem direkt verbunden ist. Die mechanische Justierung des Emitters erfolgt über zwei Drehdurchführungen. Der Emitter kann in zwei zueinander senkrechte Richtungen gekippt werden. Die optimale Position des Emitters (Richtung optische Achse magnetisches Massenspektrometer) wird durch Beobachtung des Ionenstromes im Nachweissystem eingestellt.
Die zweite Anordnung (Abb.7) ermöglicht die direkte Beobachtung eines Feldelektronenbildes auf der Ziehelektrode und somit eine relativ genaue optische Kontrolle der Emitterposition. Die von A. Martin[17] entwickelte Einzellinse gestattet eine zusätzliche Fokussierung des Ionenstrahles. Der Emitter kann mittels eines seitlich angebrachten Kühlfingers mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

2.2.3. Gaseinlaßsystem (Abb.8)

Das Gaseinlaßsystem*) kann bis auf 10^{-9} torr durch Oeldiffusionspumpen evakuiert werden. Das Restgasspektrum wird mit einem Quadrupolmassenfilter aufgezeichnet. Ionisationsmanometer und Thermotronröhren sind für verschiedene Druckbereiche einsetzbar. Ausheizbare UHV-Ventile**) gestatten eine genaue Einstellung der Meßgasdrücke.

---

*) Entwickelt und gebaut von Herrn G. Luhmann.

**) VARIAN Modell Nr. 951-5100

Abbildung 6

Feldionenquelle, erste Anordnung

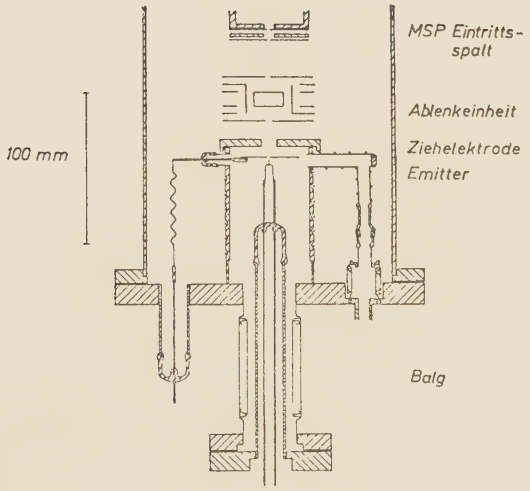
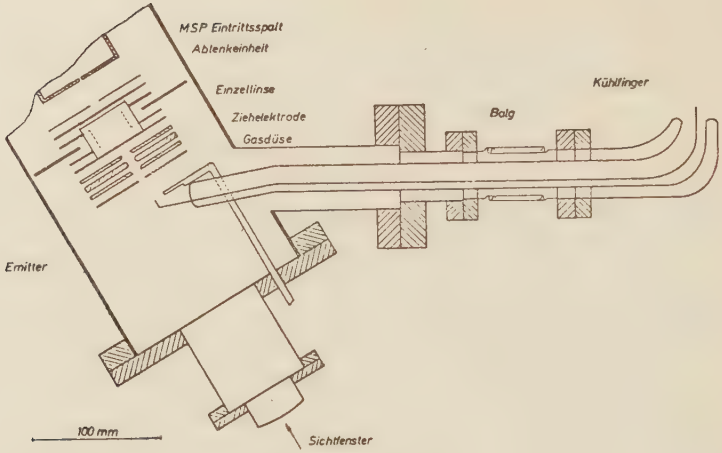
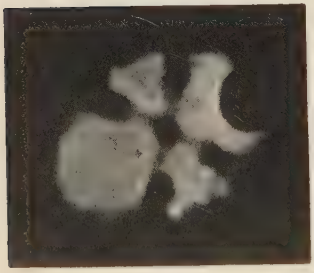


Abbildung 7

Feldionenquelle, zweite Anordnung



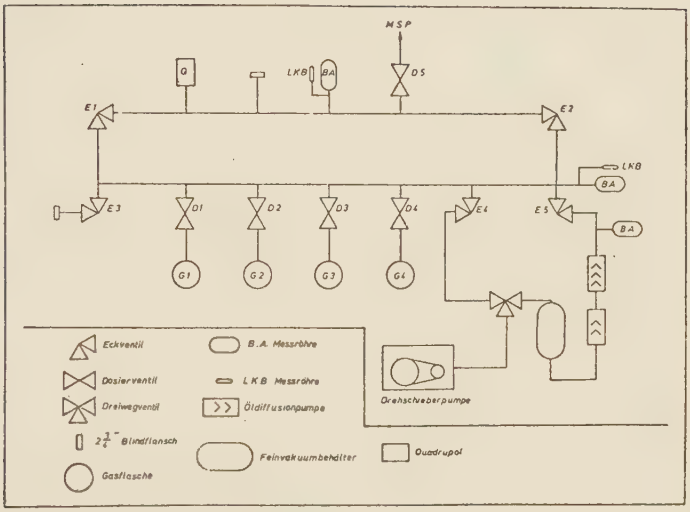
Feldelektronenbild einer bedeckten Wolframspitze durch das Sichtfenster fotographiert. Der Emitter wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt.



Loch in der Ziehelektrode, die als Leuchtschirm benutzt werden kann

Abbildung 8

Gaseinlaßsystem[+)]



[+)] konstruiert von Herrn G. Luhmann

2.2.4. Massenspektrometer (MSP)

Das Massenspektrometer besteht aus einem 60^{o}-Magnetsektorfeld von 30 cm Radius. Es ist einfach fokussierend.[15] Das Magnetfeld kann sehr genau durch die Angabe der Resonanzfrequenz eines Kernresonanzmagnetfeldmessers angegeben werden.[+)] Die Magnetstromversorgung erfolgt durch ein hochstabilisiertes Netzgerät.[++)] Die Eichung der Massenskala wird durch Bestimmung der Magnetfeldstärke für ein Xe^{+}-Isotop (z.B. Masse 132) bei bekannter Ionenenergie (meistens 4,5 keV) vorgenommen. Der Eintrittsspalt des Spektrometers ist auf $\frac{1}{10}$ mm festgelegt. Der Austrittsspalt kann mittels einer Drehdurchführung von etwa 0.1 mm bis 4 mm Breite eingestellt werden. Optimale Werte der Transmission und Auflösung lagen bei einer Austrittsspaltbreite von 1 mm.

2.2.5. Nachweissystem (Abb. 9a und 9b)

Das Nachweissystem im oberen Teil des Massenspektrometers enthält die Energiefilterlinse (Retarderlinse) und den Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die Energiefilterlinse besteht aus einer Fünfelektrodenanordnung mit feinmaschigen Nickelnetzen in den beiden mittleren Elektrodenplatten (Retarder). Im nächsten Abschnitt wird diese Einheit näher beschrieben. Hinter der Energiefilterlinse befinden sich zwei Ablenkplatten, die eine Verschiebung des Ionenstrahles senkrecht zur Flugrichtung gestatten. Dann folgt ein 16-stufiger Cu/Be Sekundärelektronenvervielfacher.[18] Eine digitale Aus-

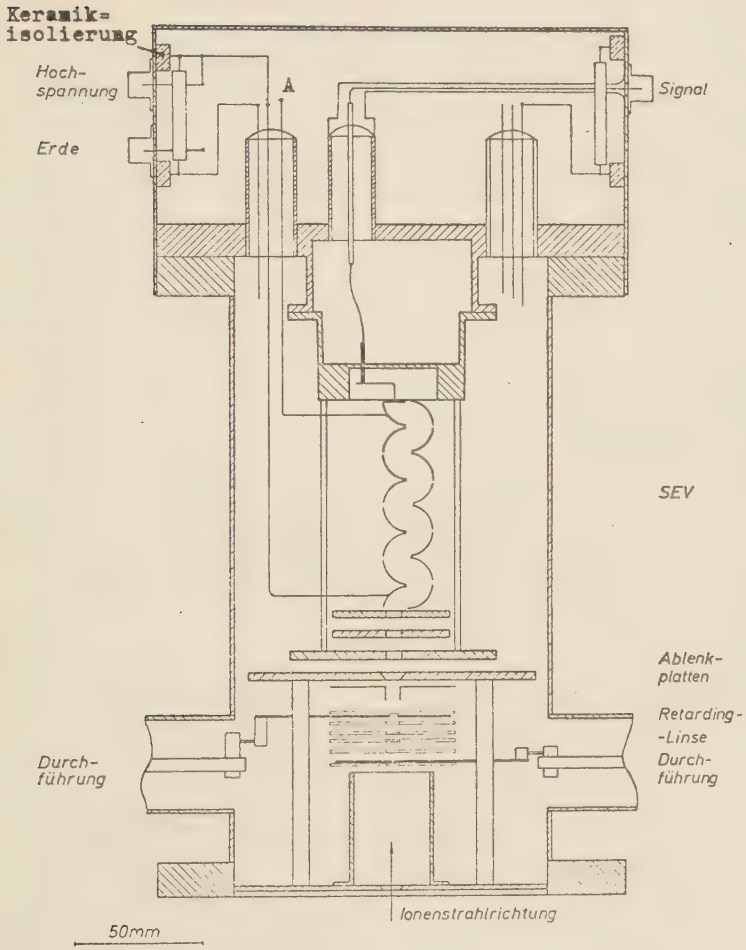
---

[+)] AEG Fabr.Nr.: 96486

[++)] Einschub aus Varian MSP CH 4

Abbildung 9a

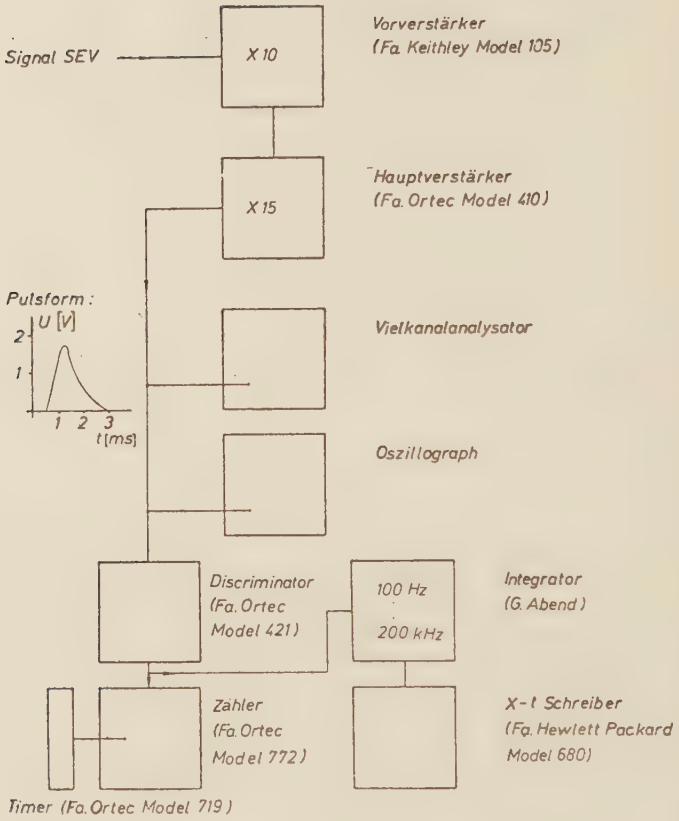
Nachweissystem mit Retarder



Die elektrischen Verbindungen in der Widerstandskette des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) sind nicht vollständig wiedergegeben (Der Anschlußpunkt A liegt auf etwa -200 V gegenüber Erdpotential = Potential der Signalleitung.). Die Hochspannungszuführungen zur Retardinglinse, zu den Ablenkplatten und zum SEV (einschließlich REPELLER = 2. Elektrode vor 1. Dynode) sind der Übersichtlichkeit wegen nur in zwei Fällen eingezeichnet. (1. und 16. Dynode)
Die Potentialverteilung in der Retardinglinse (Energiefilterlinse) ist in Abb. 18 dargestellt.

Abbildung 9b

Elektronik zum Nachweissystem



wertung der Ladungsimpulse auf dem Auffänger des SEV ermöglicht den Nachweis einzelner Teilchen.[19] Dies erforderte den Bau einer elektrostatischen Abschirmung für die Dynodenkette des Multipliers. Störeinflüsse durch Schaltvorgänge wurden dadurch verhindert. Zur Aufnahme von Impulshöhenverteilungen verschiedener Ionenarten[20] stand ein Vielkanalanalysator zur Verfügung.+)

2.3. Energiefilterlinse

2.3.1. Allgemeine Überlegungen

Wir haben die Aufgabe, einen Ionenstrahl von einigen keV kinetischer Energie auf seine integrale Energieverteilung hin zu analysieren.[21][22] Dabei interessiert uns insbesondere der Einsatz (Appearance) der Energieverteilungskurve.
Es sind drei Hauptforderungen zu stellen:

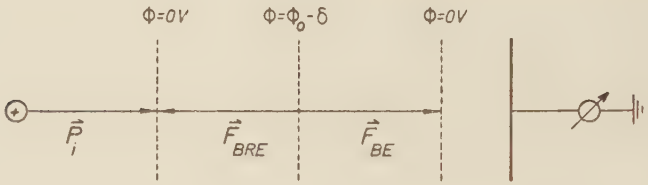
1. Das Verhältnis von durchgelassener Intensität I_E und Untergrundintensität I_U ($\frac{I_E}{I_U}$ wird hier Signal zu Rauschverhältnis genannt) soll größer als 10^3 sein.
2. Die Energieauflösung soll besser als $1\,‰$ sein.
3. Jedes einfallende Teilchen soll bei geöffneter Energiefilterlinse den Nachweisdetektor erreichen.

In Abb.10 ist der Idealfall der Retardierung eines Ions dargestellt.

+) Analyzer Mod. 100 LABEN, Milano

Abbildung 10

Idealfall der Retardierung eines Ions der Ladung +e und der Masse m



$p_i = \left[2 \cdot e \cdot m \ (\Phi_o - \delta_o)\right]^{\frac{1}{2}}$ Impulsbetrag des Ions

$\Phi_o - \delta$ Potential der Mittelelektrode

F_{BRE} Bremsfeldstärke

F_{BE} Beschleunigungsfeldstärke

Bedingung für die ideale Retardierung:

$$\frac{\vec{p_i}}{p_i} = -\frac{\vec{F_{BRE}}}{F_{BRE}}$$

Ist δ größer als δ_o gelangt das Ion zum Nachweissystem. Bei δ-Werten, die kleiner und gleich δ_o sind, erfolgt Reflexion an der Mittelelektrode.

2.3.2. Wahl der Elektrodenanordnung

Bei Elektronenstoßversuchen sind positive Erfahrungen mit einer Zwischenbildfilterlinse gemacht worden.[22] Hierbei ist paralleles Einfallen des Teilchenstrahles eine wichtige Voraussetzung. Linsenfehler im Bereich der Mittelelektroden können die Energieanalyse empfindlich stören (Abb.11). Ein paralleler Strahl wird im Idealfall durch eine senkrecht zur Flugrichtung stehende Potentialbarriere retardiert. Dies kann durch feinmaschige Netze in der Praxis angenähert werden.[+] In unserem Fall soll der Fokus eines Massenspektrometers durch die Energiefilterlinse abgebildet werden. Will man Mikronetze verwenden, muß eine Parallelisierung des Ionenstrahles durchgeführt werden. Die nachfolgenden Überlegungen erläutern, wie dies mit der Anordnung aus Abb. 11b gemacht werden kann.

Zur Abschätzung günstiger Linsenparameter[++] stellen wir uns zunächst die Energiefilterlinse als gewöhnliche Einzellinse vor (siehe z.B. (24), Seite 270 oder (21), Seite 1290).

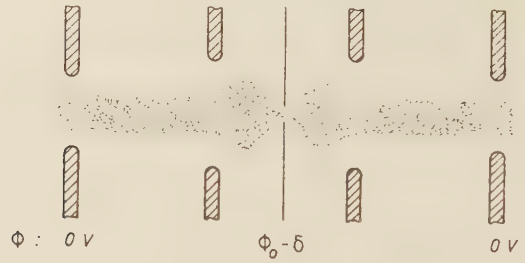
[+] Die Fa. EMI liefert Ni-Mikronetze mit 20 $\frac{\text{Zellen}}{\text{mm}}$ und einer optischen Transmission von ca. 65%.

[++] Das Problem soll rotationssymmetrisch gestellt sein, was den praktischen Fall (einfach fokussierendes MSP) nur näherungsweise beschreiben kann.

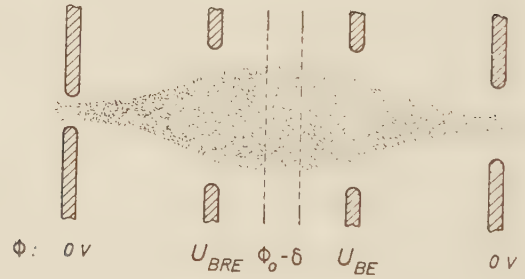
Abbildung 11

Energiefilterlinse mit und ohne Mikronetz

(a) Zwischenbildfilterlinse nach[22]

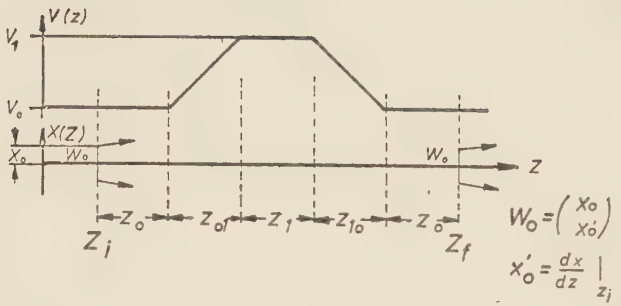


(b) Filterlinse mit Mikronetzen



U_{BRE} Bremspotential

U_{BE} Beschleunigungspotential



Mit Hilfe der "waist to waist Transportmethode"[23] lassen sich Bedingungen für den optimalen Durchgang (Abbildung des Beamwaist W_o in sich selbst) eines Ionenstrahles durch die Potentialverteilung V(z) angeben.

Ergebnis: Bei gegebenem $\frac{V_1}{V_o} = N$ (etwa 5×10^3) sollten sich die Abstände Z_O, Z_{O1} und Z_1 etwa wie folgt verhalten:

$$Z_O : Z_1 : Z_{O1} \cong 1 : 600 : 1000$$

Durchführung der waist to waist Transportrechnung:
Für den Fall der optischen Abbildung des waist W_o an der Stelle Z_i in W_o an der Stelle Z_f ergibt sich nach Banford[23]:

$$\begin{pmatrix} \pm g^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & \pm g^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_o \\ x_o' \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x_o \\ x_o' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_o \\ x_o' \end{pmatrix} \quad (1)$$

d.h. Die Diagonalelemente der Transportmatrix sind beide eins. Die Transportmatrix M setzt sich aus fünf Einzelmatritzen zusammen:

$$M = M_0 \circ M_{10} \circ M_1 \circ M_{01} \circ M_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (2)$$

$$M_0 = \begin{pmatrix} 1 & z_0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{01} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \cdot N^{\frac{1}{2}} - 3 & z_{01} : (2 \cdot N^{\frac{1}{2}} + 1) \\ -\frac{3}{8} \cdot \frac{(N-1) \cdot (N^{\frac{1}{2}} - 1)}{N \cdot z_{01}} & \frac{3 \cdot N^{\frac{1}{2}} - 1}{2 \cdot N} \end{pmatrix}$$

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1 & z_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{10} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \cdot N^{-\frac{1}{2}} - 3 & z_{01} : (2 \cdot N^{-\frac{1}{2}} + 1) \\ -\frac{3}{8} \cdot \frac{(N^{-1} - 1)(N^{-\frac{1}{2}} - 1)}{N^{-1} \cdot z_{01}} & \frac{3 \cdot N^{-\frac{1}{2}} - 1}{2 \cdot N^{-1}} \end{pmatrix}$$

Der Einfachheit halber (symmetrische Linse) ist $z_{01} = z_{10}$ gesetzt. Die Matritzen M_{01} und M_{10} sind für den gegebenen Potentialverlauf von Timm[25] angegeben worden.
Aus (2) lassen sich über Bestimmungsgleichungen für z_{01}, z_1 und z_0 die gewünschten Relationen zwischen diesen Größen ableiten.

Das Ergebnis der waist to waist-Transportrechnung verlangt, daß der Eingangswaist W_o praktisch im Bereich der Linse liegen sollte. Der Fokus des Massenspektrometers sollte also in unserem Fall möglichst nahe am Eintrittsspalt der Linse liegen.

Für die Bestimmung von Appearancepotentialen kommt es nicht auf eine genaue Abbildung des Eingangswaist in ein Zwischenbild[22] an. Man muß versuchen, einen einfallenden Strahl möglichst günstig auf die Retarderebene zu fokussieren:

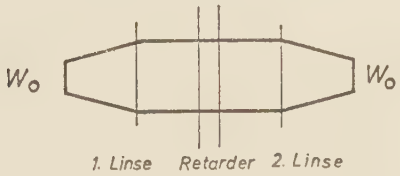
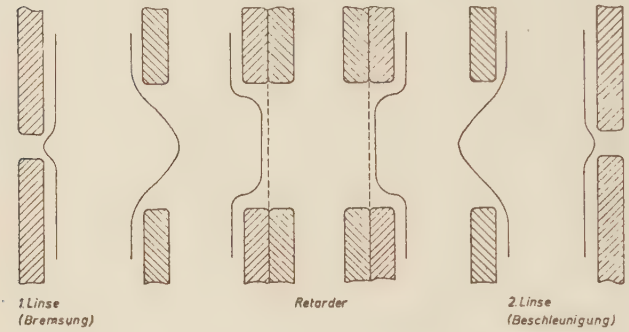


Abbildung 12 zeigt eine mögliche ionenoptische Anordnung. Hier erfolgt in der ersten Immersionslinse[24] die Parallelisierung des einfallenden Ionenstrahles. Die sammelnde Wirkung der Immersionslinse wird durch das dahinter liegende (ideal) feinmaschige Netz beschränkt. Ein Zwischenbild kann nicht erzeugt werden. Von entscheidender Bedeutung für das Energieauflösungsvermögen der Anordnung[9] ist das Potential der ersten Hilfselektrode. Dieses Potential (U_{BRE}) bestimmt die Fokussierungseigenschaften der 1. Immersionslinse. Dadurch wird die Richtung der Impulse der einfallenden Ionen bezüglich der Retarderäquipotentialfläche festgelegt.

Abbildung 12

Mögliche ionenoptische Anordnung für die Abbildung eines Ionenstrahles durch eine Energiefilterlinse



Es sind einige Äquipotentiallinien willkürlich eingezeichnet. Der Durchgriff durch die Retardermikronetze ist vernachlässigt. Die sammelnde Wirkung der ersten und zweiten Linse wird durch die Retardermikronetze reduziert.

Bei geeigneter Einstellung der Brems- und Beschleunigungspotentiale U_{BRE} und U_{BE} kann eine sammelnde Wirkung der Retardinglinse erzeugt werden. Dies führt, wie in Abbildung 13 demonstriert ist, zu einem erhöhten Auflösungsvermögen des Massenspektrometers.

2.3.3. Wichtige Parameter für die Energieanalyse

Die wichtigsten Parameter bei der Erfüllung der drei Hauptforderungen (2.3.1.) sind:

2.3.3.1. Möglichst geringer Druck p_N im Nachweissystem

2.3.3.2. Senkrechter Einfall des Ionenstrahles in den Energieanalysator

2.3.3.3. Optimale Einstellung der Potentiale der Hilfselektroden U_{BRE} und U_{BE}

Zu 2.3.3.1.: Für die Xenonmasse 132 ist in Abbildung 14 das Verhältnis von durchgelassener Intensität I_E (δ = -46 V) und Untergrundintensität I_U (δ = 0 V) als Funktion des Druckes im Nachweissystem aufgetragen. Der Druck p_N sollte nach dieser Messung nicht wesentlich höher als 3 bis 4×10^{-7} torr im Nachweissystem sein. Diese Forderung legt die obere Grenze der Meßgasdrücke im Quellenraum bei etwa 4×10^{-5} torr fest. Die Proportionalität des Signal zu Rauschverhältnisses zum Druck p_N erhärtet die Vorstellung, daß unerwünschte Ionen aus dem Restgas im Nachweissystem durch Sekundärprozesse gebildet werden.

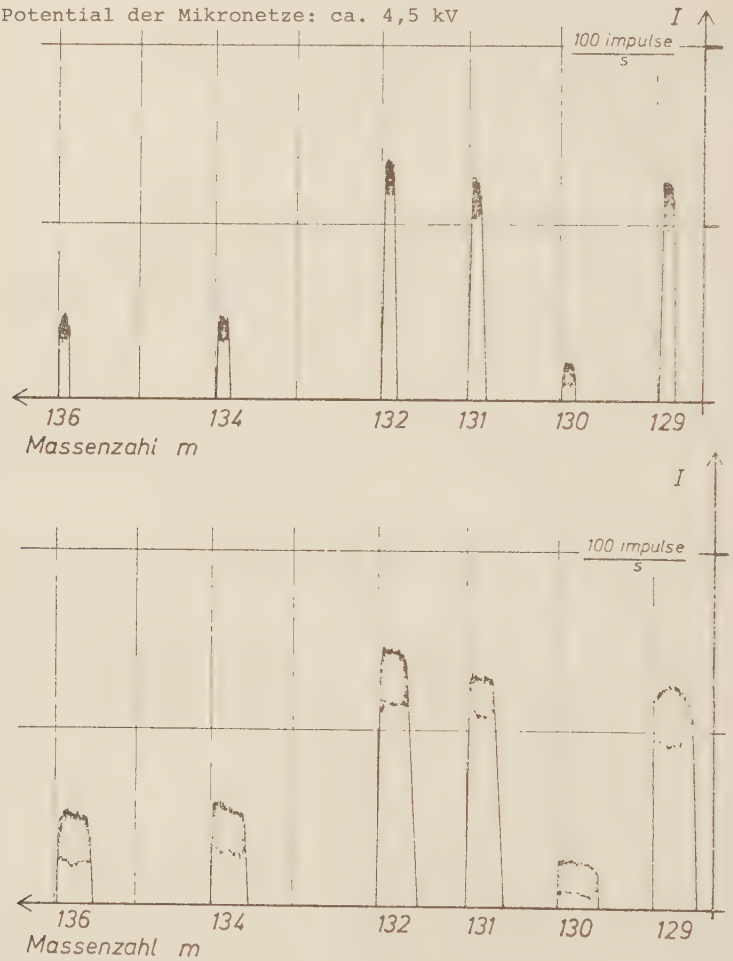
Abbildung 13

Erhöhtes Auflösungsvermögen des Massenspektrometers

Xenonfeldionenspektrum mit eingeschalteter Energiefilterlinse.

U_{BRE} = +2,4 kV U_{BE} = +3,2 kV

Potential der Mikronetze: ca. 4,5 kV



Das gleiche Spektrum wie oben ohne eingeschaltete Energiefilterlinse U_{BRE} = U_{BE} = oV = Potential der Mikronetze.

Abbildung 14

Signal- zu Rauschverhältnis $\frac{I_E}{I_U}$ in Abhängigkeit vom Druck im Nachweissystem

Meßgas: Xenon (am aktivierten Drahtemitter, siehe 3.2.)

Massenzahl 132

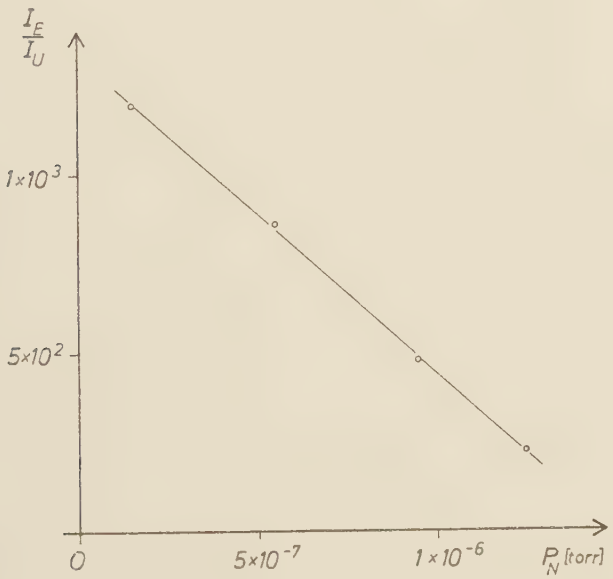
Emitterpotential:		+ 4,0 kV
Potential Ziehelektrode:		- 5,9 kV
		} U_Z = -9,9 kV
	P2:	- 3,5 kV
"Einzellinse"	P3:	- 2,5 kV
	P4:	- 1,0 kV
Einstellung Spannungsteiler		0 1 5 9
Ablenkeinheit		0 9 0 0 (+2,1 kV)
		1 8 7 5

U_{BRE} = + 2,7 kV

U_{BE} = + 3,3 kV

Ablenkspannung Nachweissystem: ± 80 V

I_E (δ = -46 V), I_U (δ = 0 V)



Bei $p_N = 2 \times 10^{-6}$ torr betrug I_E etwa $\frac{1400 \text{ impulse}}{S}$

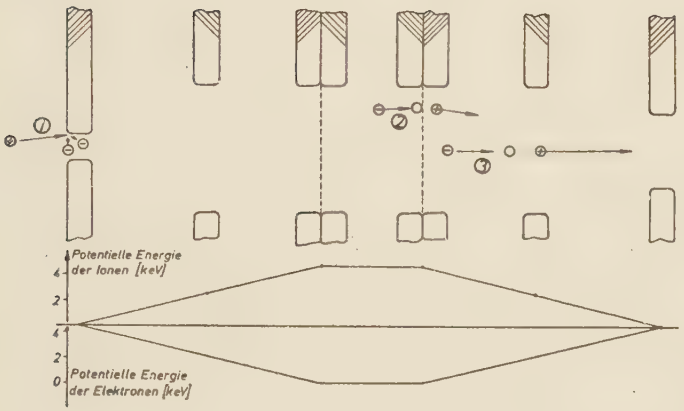
In Abbildung 15 ist dargestellt, wie bei geschlossener Filterlinse ($\delta = 0\,V$) Ionen im Nachweisdetektor registriert werden können.
Der einfallende Ionenstrahl erzeugt an der Eintrittsöffnung der Linse Sekundärelektronen. (Eine exakte Fokussierung des Ionenstrahles auf die Eintrittsöffnung ist in der Praxis sehr schwierig). Die an der Stelle ① gebildeten Elektronen fallen bis zu den Retardingnetzen. Dort können sie adsorbierte Teilchen ionisieren.(②) Diese Ionen gelangen schnell in die Austrittsöffnung der Retardinglinse. Ebenso können Elektronen, die beide Mikronetze durchquert haben, Restgasteilchen ionisieren.(③) Diese haben die Möglichkeit, durch die Austrittsöffnung der Linse bis zum Nachweisdetektor zu gelangen.
Ein zusätzlicher Prozeß in der Entstehung von unerwünschten Impulsen im SEV kann durch die Rekombination von Ionen vor der Energiefilterlinse ermöglicht werden. Werden nämlich Ionen von etwa 4 ħ eV Primärenergie durch Stöße mit Elektronen oder Restgasteilchen (insbesondere bei hohen Drücken) neutralisiert, können die Neutralteilchen ungehindert die Retardinglinse durchqueren und auf der Kathode des SEV Sekundärelektronen auslösen. Bei den vorhandenen geometrischen Abmessungen (einige Zentimeter lineare Flugstrecke vor der Linse) und den gegebenen Drücken (kleiner 10^{-7} torr) wird der letzte Prozeß eine untergeordnete Rolle spielen.

Zu 2.3.3.2.: Die Divergenz des einfallenden Ionenstrahles wird zunächst durch die Schlitzanordnung des einfach fokussierenden Massenspektrometers festgelegt [+)]

[+)] Im praktischen Betrieb kann die Divergenz des einfallenden Ionenstrahles durch ungünstige Einstellungen in der Ionenquelle vergrößert werden.

Abbildung 15

Entstehung von "falschen" Ionen



In der Eintrittsöffnung ① der Energiefilterlinse werden Sekundärelektronen erzeugt. Nach Durchfallen der Potentialmulde (etwa 4 kV) können diese bei ② und ③ durch Stöße unerwünschte Ionen bilden. Diese werden auch bei geschlossener Energiefilterlinse als Untergrundintensität I_U im Sekundärelektronenvervielfacher registriert.

(Eintrittsspalt - Austrittsspalt). In der fokussierenden Ebene beträgt der Divergenzwinkel etwa 3' und an der nichtfokussierenden Ebene etwa 17' (siehe dazu Abb. 16a). Schätzt man in erster Näherung die Auflösung

$$\frac{\Delta\delta}{U_S} \simeq 1 - \cos\alpha$$

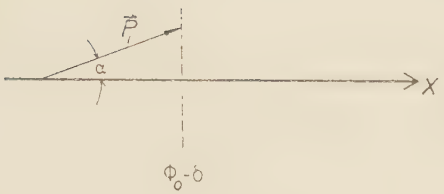
mit dem Wert $\alpha = 20'$ ab, so erhält man bei einer Ionenenergie $e \cdot U_S = 5$ k eV eine Verbreiterung des Cutoffs $\Delta\delta$ von etwa 50 mV.
Die Kontrolle der Parallelität des Ionenstrahles bezüglich der optischen Achse der Retardinglinse kann mit den in Abbildung 9a gezeigten Ablenkplatten durchgeführt werden. In der Abbildung 16b werden die Position und die Breite des Ionenstrahles mit und ohne Filterlinse dargestellt.
Die gemessene Energiehalbwertsbreite $\Delta\delta$ (Abb. 17) für Xe^+-Ionen liefert eine Auflösung $\frac{\Delta\delta}{U_S}$ von etwa 1 ‰ (vergleiche mit (22)).

Zu 2.3.3.3.: Die optimale Einstellung der Potentiale U_{BRE} und U_{BE} erfolgt nach Kontrolle der Ionenstrahlrichtung wie in 2.3.3.2. beschrieben. Abbildung 18 zeigt den Potentialverlauf im Linsensystem, wie er in den meisten Fällen eingestellt wurde. Dabei lag U_{BE} (Beschleunigungsspannung) immer etwas höher als U_{BRE} (Bremsspannung). Die sammelnde Wirkung der Beschleunigungsstrecke wirkt sich positiv für die Transmission aus. Für Appearancepotentialmessungen scheint eine symmetrische Potentialverteilung günstiger zu sein.*)

*) Bei $U_{BE} = U_{BRE} = +2{,}5$ k V (Spitzenpotential 4 k V) konnten Appearancepotentiale am genauesten bestimmt werden.

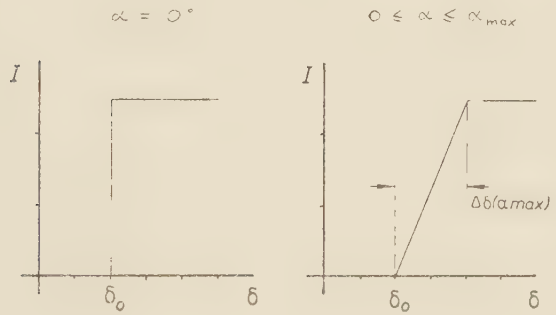
Abbildung 16a

Strahldivergenz und schiefer Einfall



Es wird nur die Impulskomponente in x-Richtung: $p_{ix} = p_i \cdot \cos\alpha$ retardiert.

Cutoffkurven bei senkrechtem und bei schiefem Einfall (schematisch, p_i = const)

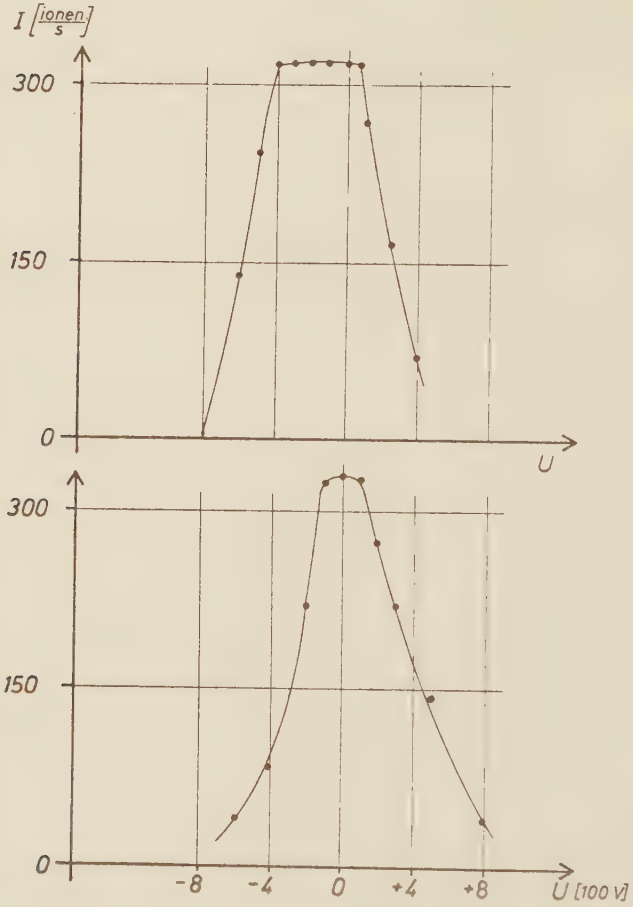


Die "Halbwertsbreite" $\Delta\delta$ wächst mit der maximalen Schiefe α_{max} des einfallenden Ionenstrahles.

Abbildung 16b

Kontrolle der Richtung des Ionenstrahls bei ausgeschalteter und eingeschalteter Energiefilterlinse ($C_6H_{12}^+$ am aktivierten Drahtemitter, siehe 3.2.)

ohne Energiefilterlinse

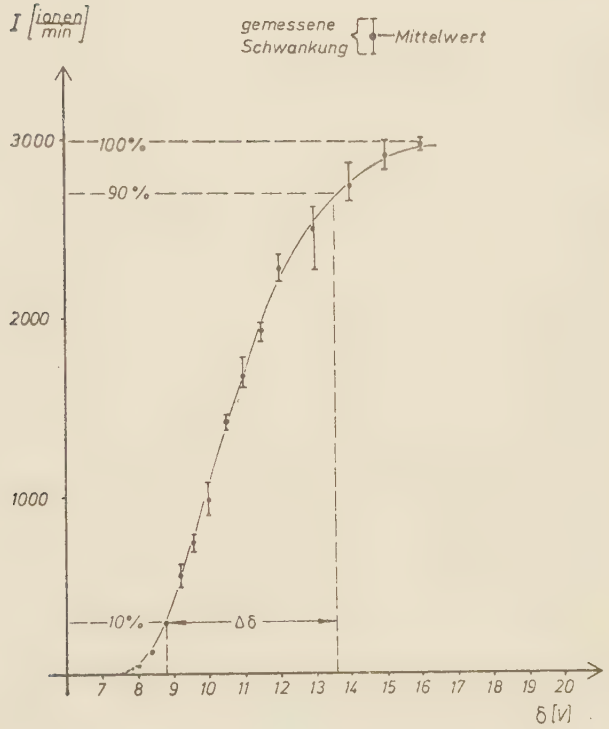


mit Energiefilterlinse

Es ist die Intensität I im SEV gegen die Ablenkspannung U der Ablenkplatten hinter der Filterlinse (Abb. 9a) punktweise gemessen.

Abbildung 17

Auflösungsvermögen der Energiefilterlinse



Das Cutoff ist punktweise aufgenommen. Die Ionenenergie $e \cdot U_s$ des einfallenden Xe^+-Ionenstrahls (Massenzahl 132) betrug 4,5 keV. Die Ionen wurden bei einer Ziehspannung von 2,75 kV (Abb. 14) an einem Platinspitzenemitter (3.1.) gebildet. Das Auflösungsvermögen $\frac{\Delta\delta}{U_s}$ der Energiefilterlinse ist besser als 1 ‰.

3. ERGEBNISSE

3.1. Bestimmung der Austrittsspannung der Retardermikronetze

In die Feldionenquelle aus Abbildung 6 wurde ein Platinspitzenemitter eingebaut.[16] Aus dem Xenon- bzw. Kryptonfeldionenspektrum wurden die Massen 132 bzw. 84 retardiert *) (Abb. 19). Dabei war das Signal zu Rauschverhältnis $\frac{I_E}{I_U}$ (siehe dazu 2.3.3.1.) besser als 10^3. Minimale Spannungsverluste δ_o der Xe^+ bzw. Kr^+-Isotope konnten auf 50 mV genau festgelegt werden:

$$\delta_o\,(Xe^+) = (7{,}15 \pm 0{,}05)\ V$$

$$\delta_o\,(Kr^+) = (9{,}05 \pm 0{,}05)\ V$$

Hieraus bestimmt sich die Austrittsspannung ϕ_R der Retardermikronetze nach den Ausführungen in 1.2. zu:

$$\phi_R = I_p - \delta_o$$

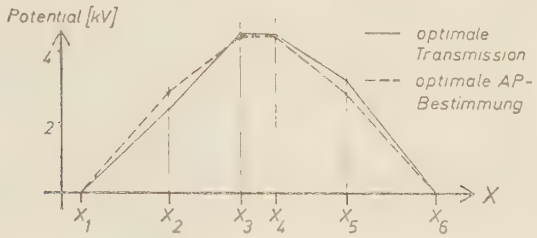
$$= (4{,}95 \pm 0{,}05)\ V$$

Hier ist für I_p die Ionisierungsspannung des freien Xenon bzw. Kryptonatoms eingesetzt.[26] In der Literatur[27] findet man für Nickel unterschiedliche Werte für die Austrittsarbeit. Der gefundene Wert liegt innerhalb der in [27] angegebenen Werteskala. Die Spannungsverluste δ_o wurden durch unterschiedliche Beimengungen von Restgasen nicht beeinflußt (siehe Massenspektrum Kr, C_6H_{12}). Ebenso wurde eine Abhängigkeit der Spannungsverluste δ_o von der Ziehspannung U_Z (Potentialdifferenz Emitter-Gegenelektrode, Abb. 6/7) nicht beobachtet.

*) Der Platinspitzenemitter hatte stets Raumtemperatur.

Abbildung 18

Potentialverteilung in der Energiefilterlinse bei einer Ionenenergie e · U_S (Abb. 17) von 4,5 keV +)

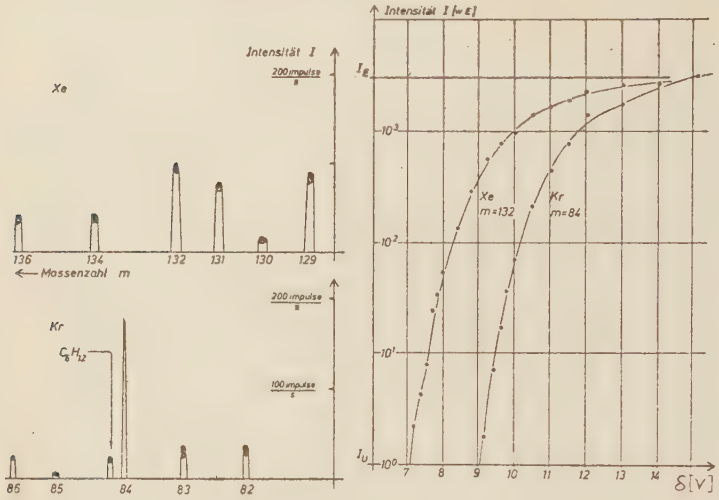


Ort	Bezeichnung
x_1	Eintrittsöffnung Energiefilterlinse
x_2	1. Hilfselektrode (U_{BRE})
x_3, x_4	Retardermikronetze
x_5	2. Hilfselektrode (U_{BE})
x_6	Austrittsöffnung

+) Die Bestimmung der Appearancepotentiale AP war offensichtlich nicht von der Ionenenergie e·U_S abhängig. Für e·U_S = 3 keV wurde für Krypton das gleiche AP gemessen wie für e · U_S = 4,5 keV (vgl. $\delta_o(Kr^+)$ aus Abb. 19 mit $\delta_o(Kr^+)$ aus Abb. 32).

Abbildung 19

Massenspektren der Xenon- und Kryptonisotope und zugehörige Cutoffkurven von einem Platinspitzenemitter +)



Das Signal- zu Rauschverhältnis $\frac{I_E}{I_U}$ (Abb. 14) beträgt etwa 4×10^3. In den Cutoffkurven sind die gemittelten Werte der Intensität I im SEV gegen die Batteriespannung δ (Abb.3) aufgetragen. Für Xenon und Krypton konnten die minimalen Spannungsverluste δ_o auf 50 mV genau identifiziert werden:

$$\delta_o\ (Xe^+) = (7{,}15 \pm 0{,}05)\,V$$

$$\delta_o\ (Kr^+) = (9{,}05 \pm 0{,}05)\,V$$

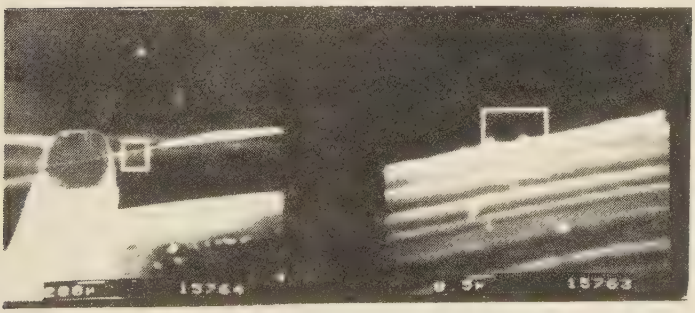
+) $e \cdot U_s = 4{,}5$ keV

Abbildung 20

Aufnahmen des mit Benzonitril aktivierten Wolframdrahtes[28] in einem Rasterelektronenmikroskop

Der Wolframdraht hat einen Durchmesser von etwa 10 µ . Die organischen Mikronadeln sind bis etwa 30 µ lang.

Abbildung der Wolframoberfläche im Bereich geringer Mikronadelbedeckung (Bild links) mit der höchsten Vergrößerung (Bild rechts). Es sind "Miniwhisker" von etwa 2000 Å Höhe erkennbar.



3.2. Energieverteilungen und Appearancepotentiale von Ionen aus einer Drahtemitterfeldionenquelle

3.2.1. Bemerkungen zum Drahtemitter

Für Untersuchungen von Feldionen, die an den organischen Mikronadeln eines Wolframdrahtemitters entstehen,[28]*) wurde ein Umbau in der Feldionenquelle notwendig. Die elektrostatischen Kräfte auf den Wolframdraht müssen möglichst gleichmäßig angreifen. Im Anhang 2 wird eine Abschätzung dieser Kräfte durchgeführt. Bevor der Drahtemitter in die Feldionenquelle montiert wurde, untersuchten wir ihn mit einem Rasterelektronenmikroskop. In Abbildung 20 sind einige Aufnahmen des mit Benzonitril aktivierten Wolframdrahtes zusammengestellt. Mit der höchsten Vergrößerung konnten "Miniwhisker" auf der Wolframoberfläche sichtbar gemacht werden. Die Spitzen dieser etwa 2000 Å hohen Kegel sind mit denen von gewöhnlichen Metallspitzenemittern vergleichbar (siehe z.B. (1), Seite 4).

3.2.2. Xenon und Krypton am Drahtemitter

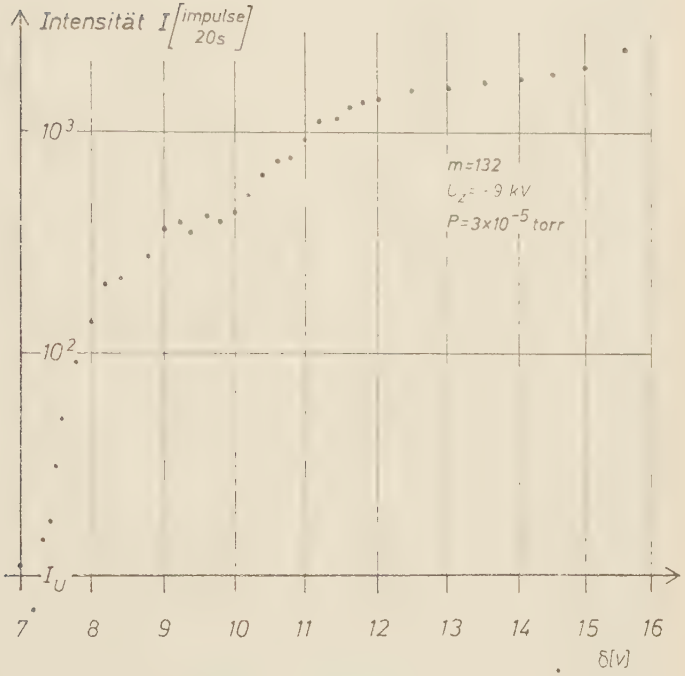
Abbildung 21 zeigt Energieverteilungskurven von Xe^+-Ionen, die am Drahtemitter gebildet wurden. Für verschiedene Temperaturen und Ziehspannungen liegt δ_o immer bei dem auch am Platinspitzenemitter gefundenen Wert von etwa 7,2 V.**) Im Gegensatz

*) Herr Prof. Roellgen von der Universität Bonn stellte uns freundlicherweise den Drahtemitter zur Verfügung.

**) Die Abhängigkeit der Werte δ_o von der Ziehspannung bei gekühltem und nicht gekühltem Emitter ist in Abbildung 22a aufgetragen, Abb. 22b zeigt die Xe^+- und Kr^+-Einsatzpunkte.

Abbildung 21 *a*

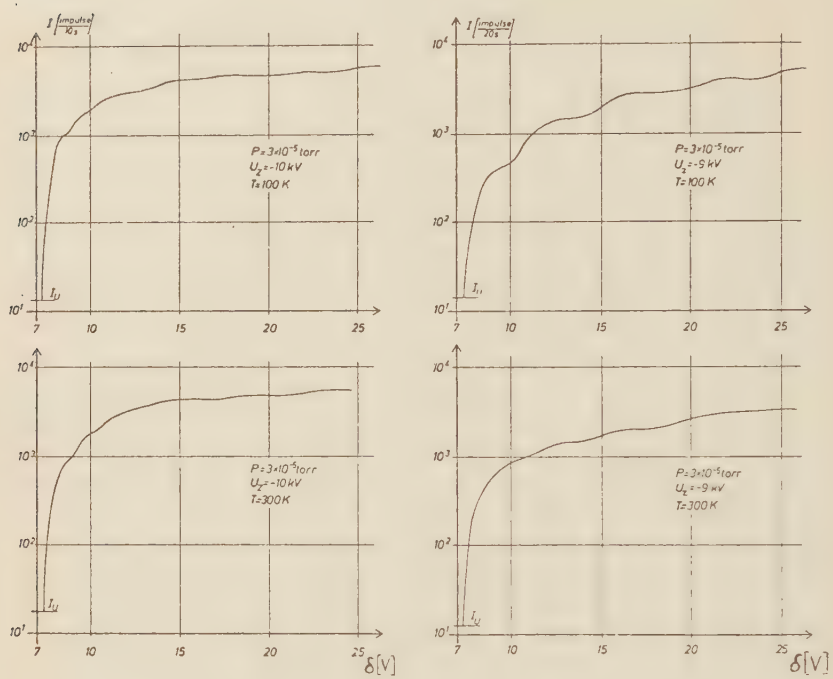
Energieverteilung von Xe^+-Ionen vom Drahtemitter



In der Cutoffkurve ist bei δ = 10 V deutlich eine Stufe erkennbar.

Abbildung 21 b

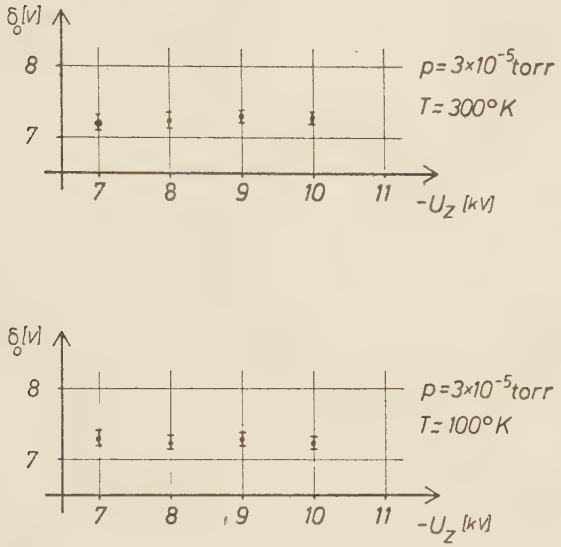
Energieverteilungen von Xe^+-Ionen vom Drahtemitter bei unterschiedlichen Emittertemperaturen T und Ziehspannungen U_Z



Die Cutoffkurven sind punktweise aufgenommen. Der minimale Spannungsverlust δ_o lag immer bei etwa 7,2 V. Die maximalen Spannungsverluste können bis etwa 25 V betragen. Die unterschiedlichen Strukturen bei höheren Spannungsverlusten werden durch den Abbau der organischen Mikronadeln verursacht (30).

Abbildung 22a

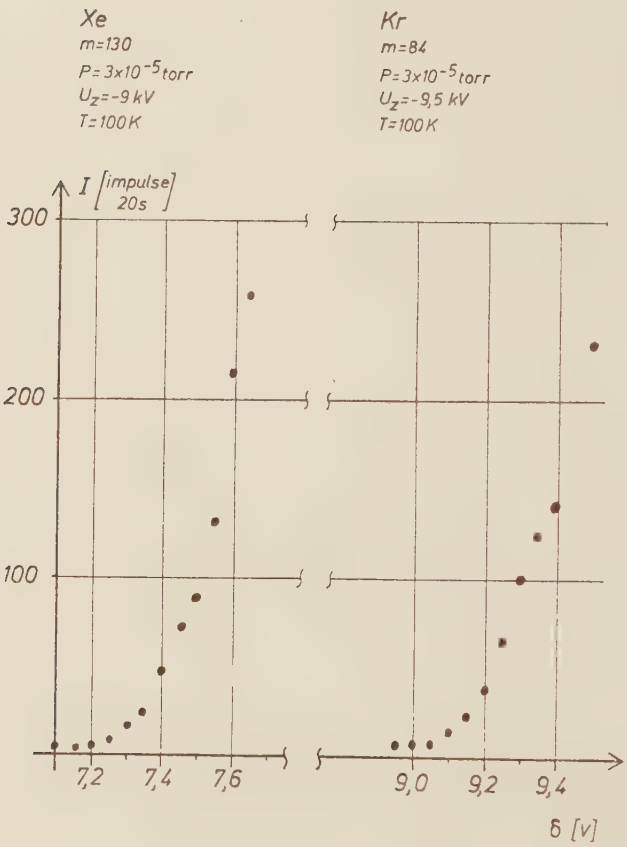
Abhängigkeit der minimalen Spannungsverluste δ_o von der Ziehspannung U_Z bei ungekühltem und bei gekühltem Drahtemitter (Xe^+, Massenzahl 132)



Die Fehlerbalken geben die Ablesegenauigkeit für die Bestimmung des Einsatzes δ_o in der integralen Energieverteilung an. Für beide Temperaturen konnte keine Abhängigkeit des minimalen Spannungsverlustes δ_o von U_Z im angegebenen Spannungsbereich beobachtet werden.

Abbildung 22b

Xenon und Krypton vom Drahtemitter



Die Differenz der minimalen Spannungsverluste von Kr^+- und Xe^+-Ionen entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit der Differenz der Ionisierungsspannungen (4.2.1.).

zu den Energieverlustkurven der am Spitzenemitter gebildeten Ionen tritt hier ein zweiter Einsatz in den Energieverteilungen bei etwa 9 bis 10 V auf. Die maximalen Spannungsverluste gehen (abhängig von der Ziehspannung) bis ungefähr 25 V.
Für die Masse 84 aus der Isotopenverteilung des Kryptons wurde δ_o zu (9,05 ± 0,05) V bestimmt. Dieses Ergebnis entspricht ebenfalls dem am Platinspitzenemitter gemessenen Wert (3.1.).

3.2.3. Zyklohexan am Drahtemitter

Das Massenspektrum des Zyklohexans weist drei Peaks auf (Abb.23). Es werden die Massen 84, 85 und 86 registriert. Das Verhältnis der Peakinhalte konnte entsprechend der Isotopenhäufigkeit des ^{13}C und des ^{2}H bestimmt werden zu:

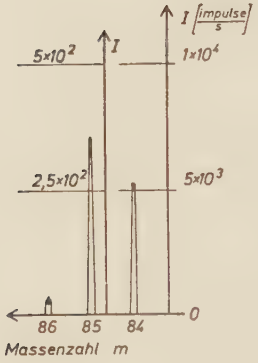
$$I\ (m = 84) : I\ (m = 85) : I\ (m = 86)$$

$$\approx 100 : 6,6 : 0,2$$

Die Energieverlustkurven zeigen wie im Falle der Edelgase wiederum zwei deutlich erkennbare Einsätze. Die maximalen Spannungsverluste gehen hier bis etwa 30 V (Abb. 24). Minimale Spannungsverluste δ_o lagen bei etwa 6 V.
Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über Ionenbildungsprozesse bei der Pulsmethode[30] wurde die Energieverteilung von Ionen gemessen, die nicht mittels der zeitlich konstanten Ziehspannung U_Z erzeugt werden. Der Ziehspannung U_Z = -4,3 kV (Einsatzspannung für $C_6H_{12}^+$) wurden negative Hochspannungspulse überlagert (Abb. 25). Unter diesen Bedingungen konnte in der Energieverteilung der gebildeten Feldionen kein zweiter Einsatz beobachtet werden. Der minimale Spannungsverlust δ_o lag hier bei etwa 3 V.

Abbildung 23

Massenspektrum der Isotopenverteilung von Zyklohexan aus der Drahtemitterfeldionenquelle



Die Intensität I der Massenzahlen 85 und 86 wird durch die Häufigkeit von ^{13}C und ^{2}H im $C_6H_{12}^{+}$-Ion festgelegt.

Abbildung 24

Energieverlustkurven $C_6H_{12}^+$ vom Drahtemitter für verschiedene Ziehspannungen U_Z

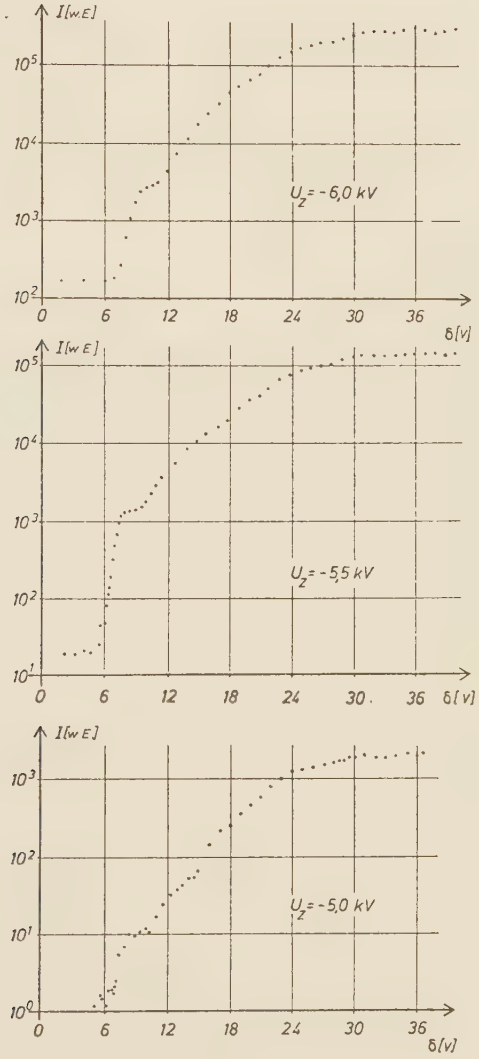
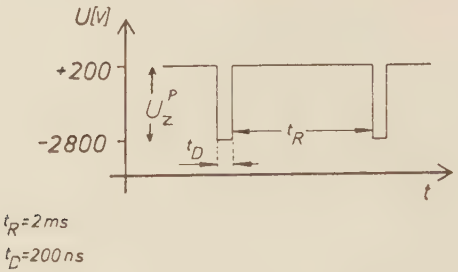


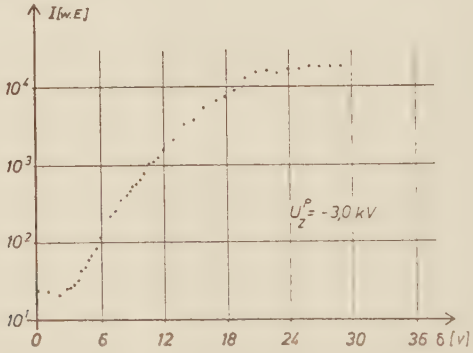
Abbildung 25

Potential der Ziehelektrode bei der Pulsmethode



Der Gleichspannung +200V werden negative Hochspannungspulse U_Z^P von-3 kV überlagert. In der "Reaktionszeit" t_R findet keine Feldionisation statt. Nur während der "Desorptionszeit" t_D werden Ionen gebildet[30].

Energieverlustkurve von $C_6H_{12}^+$-Ionen, die während der Zeit t_D am Drahtemitter gebildet werden



Der minimale Spannungsverlust δ_o liegt hier bei etwa 3 V.

3.2.4. Hydrazin am Drahtemitter

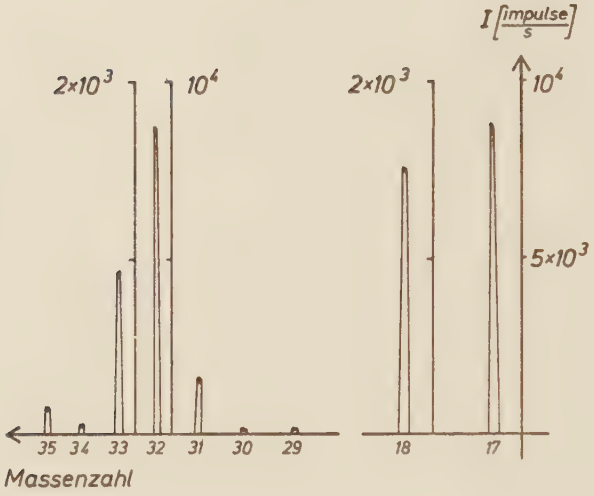
Aus dem Massenspektrum des Hydrazins[+)] wurden die Massen 17, 18, 32 und 33 (NH_3^+, NH_4^+, $N_2H_4^+$ und $N_2H_5^+$) auf Appearancepotentiale bei der Feldionisation am Wolframdrahtemitter untersucht. Wie das Massenspektrum zeigt, sind die Massen 17 und 32 am stärksten vertreten (Abb. 26). Bei verschiedenen Ziehspannungen U_Z (5 kV bis 10 kV) trat keine Änderung in den Intensitätsverhältnissen auf.
Bei den Messungen der minimalen Energieverluste δ_o konnten in der Ionenintensität bei niederen Ziehspannungen U_Z erhebliche Schwankungen registriert werden. Diese werden auf den Auf- und Abbau von Hydrazinschichten an der Emitteroberfläche zurückgeführt (4.2.2.). An diesen Schichten können Spannungsabfälle von etwa 20 V auftreten (Abb. 27). Die gleiche Erscheinung kann auch an W-Spitzenemittern beobachtet werden (3.3.1.).
Die Bedingungen für die Bestimmung von Appearancepotentialen waren sehr günstig. Das Signal zu Rauschverhältnis $\frac{I_\varepsilon}{I_u}$ war stets besser als 10^3 (im Falle der Massen 17 und 32 betrug es 10^4). Die Energieverlustkurven wiesen relativ steile Einsätze auf (3 Größenordnungen Intensitätszunahme ΔI bei einer Spannungszunahme $\Delta\delta$ von 1,4 V, Abb. 28).

Die nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Appearancepotentiale (Abb. 29) für die untersuchten Massen an. Für die Masse 32 konnte eine Abhängigkeit der minimalen Spannungsverluste δ_o von der Ziehspannung U_Z nicht festgestellt werden.

[+)] Herr Professor Engelhardt aus dem anorganisch chemischen Institut der Freien Universität stellte uns weitgehend wasserfreies N_2H_4 zur Verfügung.

Abbildung 26

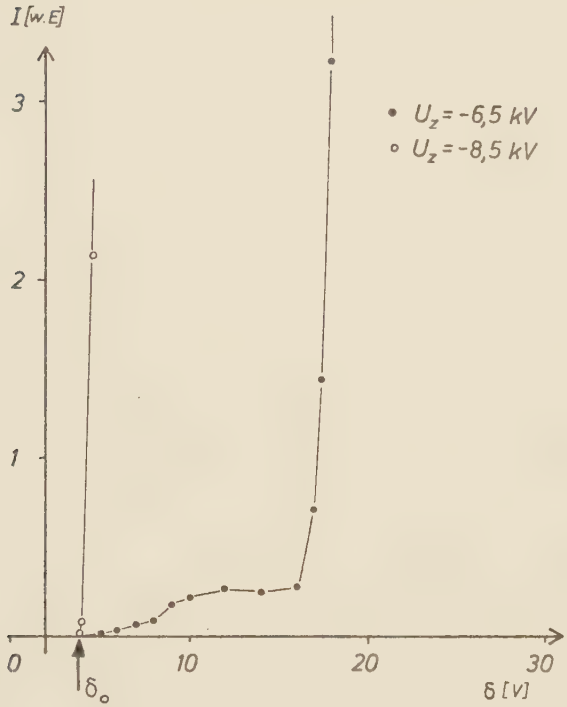
Massenspektrum Hydrazin- und Tochterionen vom Drahtemitter



Neben dem "Mutterpeak" (Massenzahl 32) treten die Massen 17, 18 und 33 sehr stark auf. Das Verhältnis der Peakhöhen war nicht von der Ziehspannung abhängig.

Abbildung 27

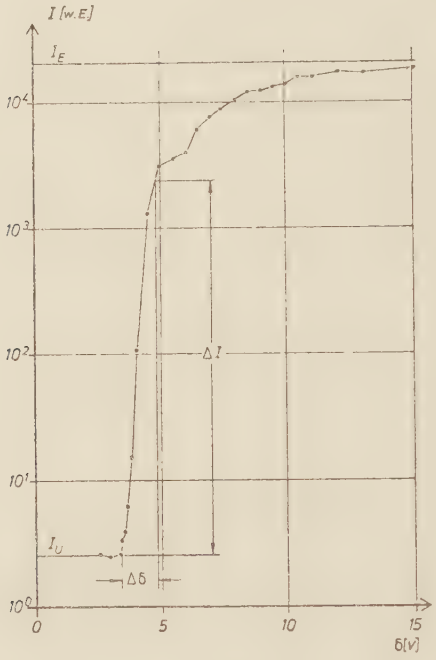
Energieverlustkurven von $N_2H_4^+$-Ionen bei hoher (o) und bei niedriger (•) Ziehspannung U_z



Eine niedrige Ziehspannung begünstigt den Aufbau einer Multischicht auf der Drahtoberfläche. An dieser Schicht können Spannungsabfälle bis etwa 20 V auftreten. Die Schwankungen der im SEV (Abb. 9) nachgewiesenen Intensität I liegen bei kleinen Spannungsverlusten δ außerhalb des statistischen Fehlers. Es sind gemittelte Werte von I aufgetragen. Der minimale Spannungsverlust δ_o liegt in beiden Fällen bei etwa 3,5 V.

Abbildung 28

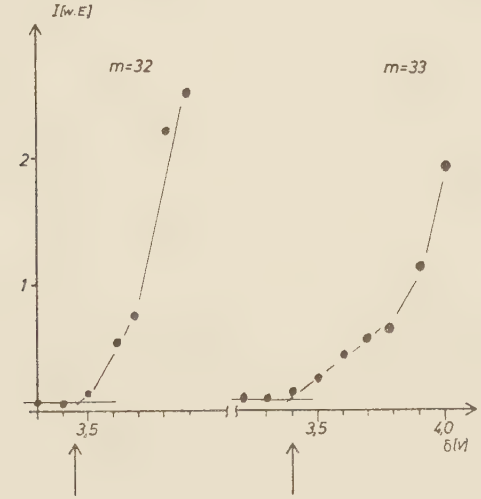
Signal- zu Rauschverhältnis und Energieauflösung bei den Messungen am Drahtemitter ($N_2H_4^+$)

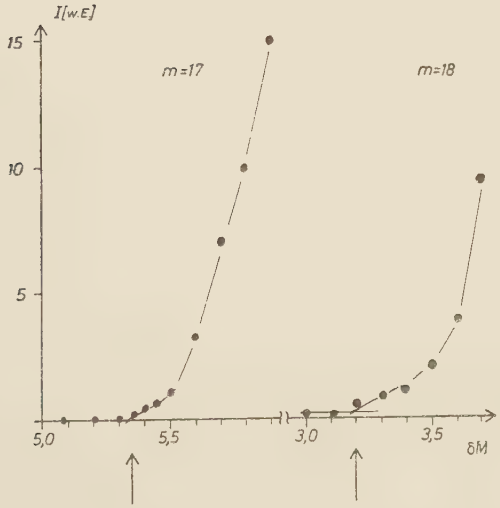


Das Signal- zu Rauschverhältnis $\frac{I_E}{I_U}$ beträgt etwa 10^4. Im Spannungsintervall $\Delta\delta = 1{,}4$ V nimmt die Intensität I um drei Größenordnungen zu.

Abbildung 29

Minimale Spannungsverluste von Hydrazin- und Tochterionen am Drahtemitter





Massenzahl m	Appearancepotential AP [V]
32 ($N_2H_4^+$)	8,3 ± 0,1
33 ($N_2H_5^+$)	8,3 ± 0,1
17 ($N H_3^+$)	10,2 ± 0,1
18 ($N H_4^+$)	8,1 ± 0,1

Abhängigkeit δ_o von U_Z für m = 32 +)

U_Z [k V]	δ_o [V]
6	3,40 ± 0,05
6,5	3,40 ± 0,10
7	3,40 ± 0,10
8	3,45 ± 0,05
8,5	3,45 ± 0,05
9	3,50 ± 0,10

+) Mit wachsender Ziehspannung steigt die Feldstärke an den Emitterspitzen (4.2.1.).

3.3. Appearancepotentiale und Energieverluste an W, Rh und Pt Spitzenemittern

3.3.1. Wolfram

Bei Xenon wurden die gleichen Werte für δ_o gemessen wie am Wolframdrahtemitter (Abb. 30).

$$\delta_o = (7{,}2 \pm 0{,}1)\ V$$

Die Austrittsspannung der Retarderelektrode wird also entsprechend 3.1. (Platinspitzenemitter) wieder zu (4,9 ± 0,1) V festgelegt. Die Messung von δ_o konnte durch Bedeckungen[+] auf der Oberfläche verfälscht werden. Deswegen mußte die W-Spitze geheizt und durch Beobachtung des Elektronenbildes kontrolliert werden. Das Entstehen einer Multischicht auf der Emitteroberfläche ist bei der Feldionisation von NO gut zu beobachten. Bei hohen Ziehspannungswerten ist die Schichtdicke so gering, daß die Ionen geringe Energieverluste erleiden (Abb. 31a). Erniedrigt man die Ziehspannung, so wachsen die Energieverluste. Durch Anlegen einer hohen Ziehspannung läßt sich die "aufgewachsene" NO-Schicht abtragen. Man findet dann auch bei kleinen Ziehspannungen kleine Energieverluste. Das Aufwachsen einer NO-Schicht (an der etwa 10 V Spannungsverlust auftreten) ist in Abb. 31b zeitlich aufgezeichnet. Unter den gegebenen Bedingungen (U_Z = -3 kV, $P_{NO} = 1 \times 10^{-4}$ torr) erfolgt der Aufbau der Schicht in etwa 15 Minuten.

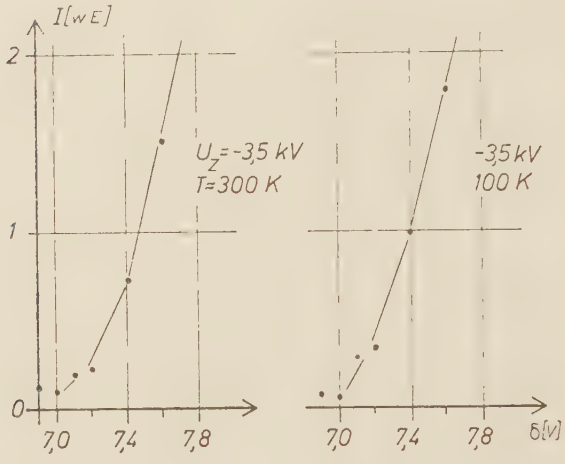
3.3.2. Platin und Rhodium

Die Messungen an Platin- und Rhodiumspitzenemittern wurden mit einem Goldnetz in der Energiefilterlinse ausgeführt. Gold hat gegenüber Nickel eine leicht höhere Austrittsspannung.[10][35]

[+] Der Begriff "Bedeckung" wird oft im Zusammenhang mit Austrittsarbeitsänderungen des Emitters verwendet. Für die AP-Messung eines Atomions ist die Austrittsarbeit des Emitters aber nicht zu berücksichtigen: $AP = I_p = \delta_o + \phi_R$ (siehe 1.3.)
Hier meint "Bedeckung" die Bildung von Multischichten (Abb.31a,b)

Abbildung 30

Einsatz der Energieverteilung für Xe^+-Ionen (Massenzahl 132) von einem Wolframspitzenemitter*)

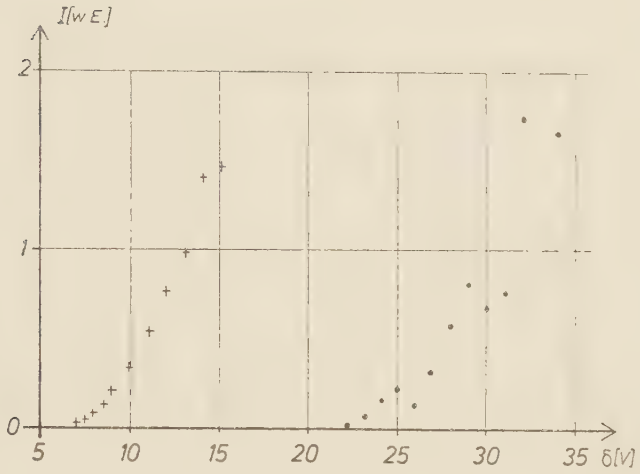


Für den ungekühlten ($T \approx 300$ K) und den gekühlten Emitter ($T \approx 100$ K) liegt der minimale Spannungsverlust δ_o bei $(7{,}2 \pm 0{,}1)$V. Das Signal- zu Rauschverhältnis betrug in beiden Fällen etwa 10^3.

*) Es wurde die Ionenquelle aus Abb. 7 benutzt.

Abbildung 31a

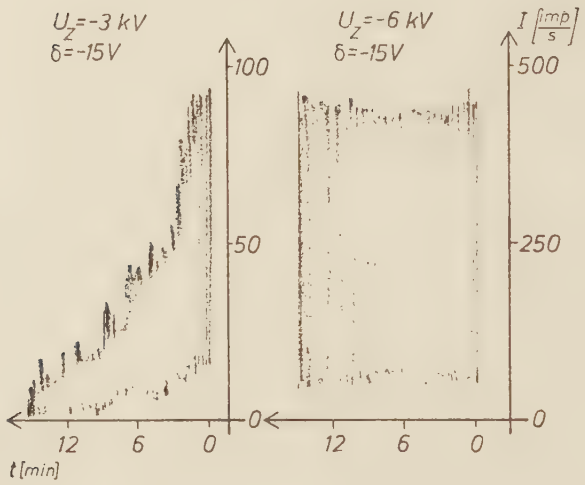
NO^+-Ionen von einem Wolframspitzenemitter



Bei hohen Feldstärken an der W-Spitze (+ , U_Z = -6 kV) liegt der minimale Spannungsverlust der NO^+-Ionen bei etwa 7 V. Eine geringere Feldstärke (• , U_Z = -3 kV) begünstigt den Aufbau einer Multischicht. Die Ionenintensität zeigt höhere Schwankungen. Der Spannungsabfall an der Multischicht beträgt unter den gegebenen Bedingungen etwa 20 V.

Abbildung 31b

Zeitlicher Verlauf des Aufwachsens einer Multischicht für NO^+-Ionen



Es ist die im x-t Schreiber (Abb. 9b) registrierte Intensität des Ionenstromes gegen die Zeit aufgetragen. Bei hohen Feldstärken (U_Z = -6 kV) bleiben die minimalen Spannungsverluste unter 15 V. Erniedrigt man die Feldstärke (U_Z = -3 kV), so geht die Ionenintensität innerhalb von 15 min auf den Wert O (d.h. δ_o ist größer als 15 V). Die Spannungsverluste der Ionen führen zu einem merklichen Verlust an kinetischer Energie, der ein Nachjustieren des Magnetfeldes im Massenspektrometer erfordert.

Aus den minimalen Spannungsverlusten δ_o von NO^+-Ionen , Kr^+- und NH_3^+-Ionen wird die Austrittsspannung ϕ_R bestimmt (Abb. 32):

$$\phi_R = (5{,}0 \pm 0{,}1)V$$

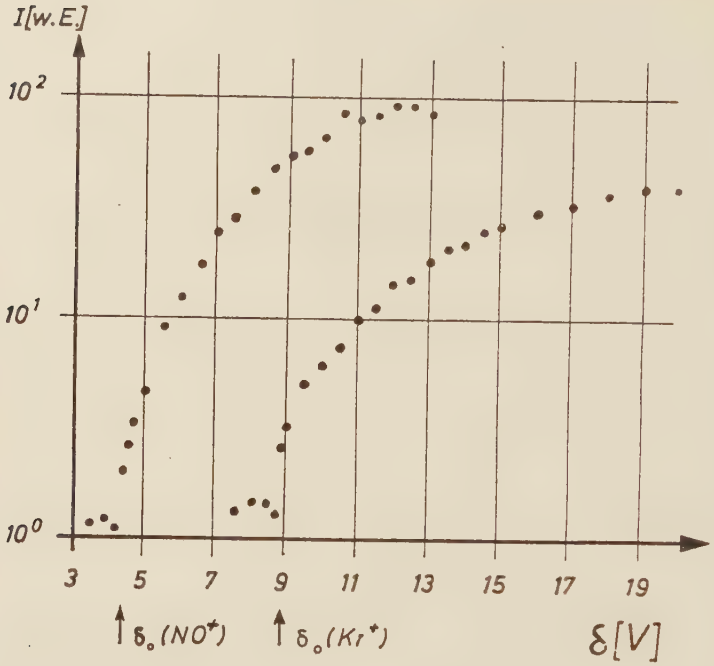
In der folgenden Tabelle können die gefundenen minimalen Spannungsverluste δ_o mit der Ionisierungsspannung I_p verglichen werden:

Ion	Emitter	$\delta_o[V]$	$I_p[V]$ [26]
Kr^+	Rh	8,9 ± 0,1	13,99
NO^+	"	4,2 ± 0,1	9,25
NH_3^+	Pt	5,0 ± 0,1	10,07

Die Differenz zwischen I_p und δ_o entspricht für alle drei Fälle innerhalb der Meßgenauigkeit der oben angegebenen Austrittsspannung ϕ_R.
Aus dem Feldionenmassenspektrum des Ammoniaks wurde das Ammoniumion NH_4^+ auch auf minimale Spannungsverluste hin untersucht. Die Primärintensität dieses Massenpeaks war hoch genug, um ein sehr gutes Signal- zu Rauschverhältnis (2.3.) zu erzielen. In Abbildung 33 werden die gemessenen Energieverteilungen vorgestellt.

Abbildung 32

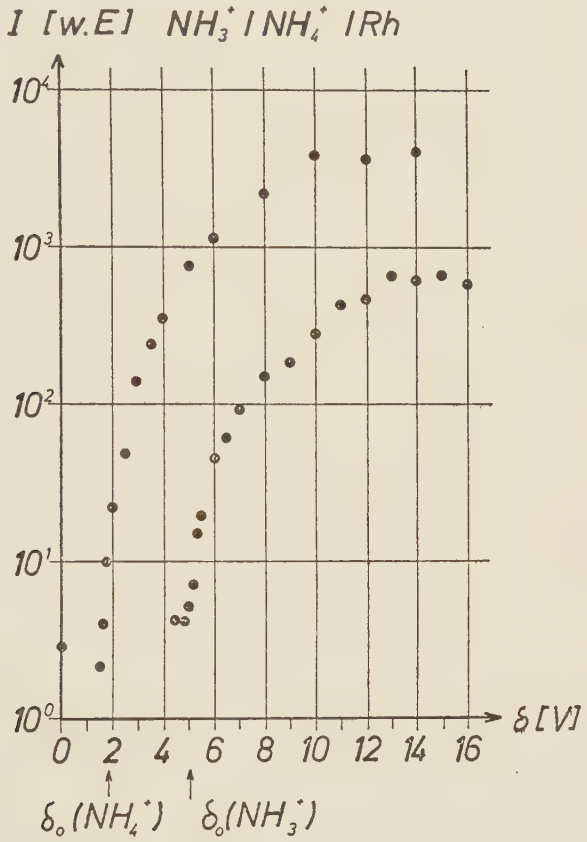
Minimale Spannungsverluste δ_o von Kr^+- und NO^+-Ionen an einem Rhodiumspitzenemitter*)



*) Es wurden Retardermikronetze aus Gold verwendet.

Abbildung 33

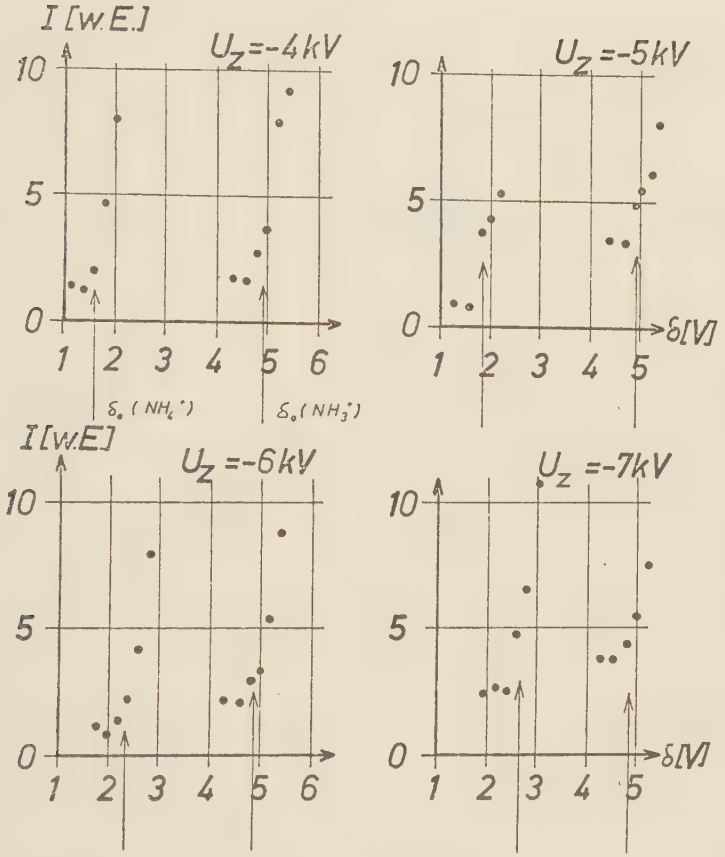
Minimale Spannungsverluste δ_o von NH_3^+- und NH_4^+-Ionen an einem Rhodiumspitzenemitter



Die genaue Bestimmung der minimalen Spannungsverluste von NH_4^+- und NH_3^+-Ionen zeigt eine deutliche Ziehspannungsabhängigkeit für NH_4^+, jedoch nicht für NH_3^+ (Abb. 34). Verfälschungen durch Linsenfehler (2.3.) sind auszuschließen, da für beide Massen gleiche Parameter eingestellt sind. In Abbildung 35 ist das Verhältnis der Intensitäten von NH_3^+-Ionen zu NH_4^+-Ionen für verschiedene Ammoniakdrücke in Abhängigkeit von der Ziehspannung U_Z aufgetragen. In den angegebenen Druckbereichen bildet sich ein Maximum bei etwa 4,5 kV aus. Erhöht man die Ziehspannung weiter, nimmt die Intensität der NH_4^+-Ionen im Vergleich zu NH_3^+ stärker zu. Die Kurven gehen bei etwa 5,5 kV in ein Minimum über, wobei mit fallendem Druck die Lage des Minimums nach kleineren Werten verschoben wird.

Abbildung 34

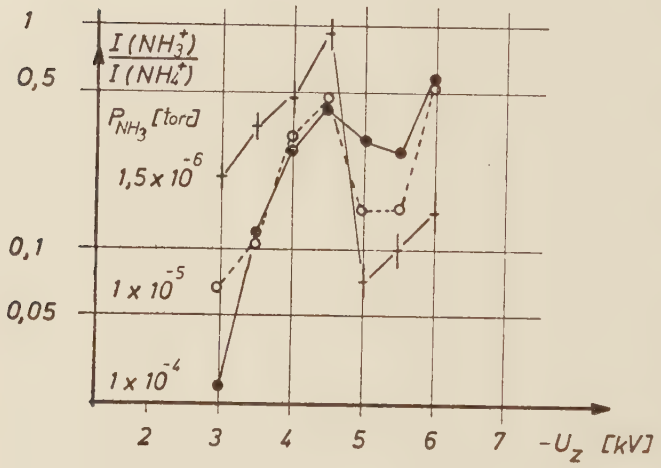
Ziehspannungsabhängigkeit von δ_o bei NH_4^+ im Vergleich mit NH_3^+ ($p_{NH_3} \simeq 1 \cdot 10^{-5}$ torr)



Bei NH_3^+ liegt der Wert für δ_o immer bei etwa 4,9 V (rechter Pfeil). Für NH_4^+ steigt δ_o von etwa 1,6 V auf 2,7 V mit wachsender Ziehspannung U_Z (linker Pfeil).

Abbildung 35

Abhängigkeit $\frac{I\ (NH_3^+)}{I\ (NH_4^+)}$ von der Ziehspannung U_Z für verschiedene Ammoniakdrücke p_{NH_3} in der Feldionenquelle



4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1. Minimale Spannungsverluste von Edelgasionen an Spitzenemittern

Die Messungen der minimalen Spannungsverluste δ_o von Xenon- und Kryptonfeldionen an Metallspitzenemittern bestätigen innerhalb der Meßgenauigkeit die Richtigkeit der in 1.2. abgeleiteten und diskutierten Beziehung:

$$\delta_o = I_p - \phi_R$$

Die Einflüsse von Polarisationstermen auf δ_o sind mit der angewandten Methode schwer zu erfassen. Für Xenon beträgt die Polarisationsenergie $E_p(N)$ in einem Feld von $1 \frac{V}{Å}$ etwa 0,1 bis 0,2 eV.+) Diese Werte liegen bereits am Rande der Meßgenauigkeit. Hier bedeutet Meßgenauigkeit praktisch die Ablesegenauigkeit des Einsatzes δ_o in der integralen Energieverteilung (siehe z.B. Abb. 29). Bedeckungseffekte an Emitteroberflächen konnten durch Feldverdampfung[1] und Heizung weitgehend eliminiert werden. Dabei sind Spannungsverluste von weniger als 0,1 V auf Grund einiger Monoschichten allerdings nicht erfaßbar. Die aus 3.1 zu bestimmende Differenz der minimalen Spannungsverluste δ_o für Krypton und Xenon ergibt sich zu

$$\delta_o(Kr^+) - \delta_o(Xe^+) = (1{,}9 \pm 0{,}1)\ V$$

Sie entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Differenz der Ionisierungsspannungen der Xenon- bzw. Kryptonatome (1,86 V[26]).

+) Bei einer Polarisierbarkeit α von $4 \cdot 10^{-24}$ cm^3 [45] erhält man für $E_p(N) = \frac{\alpha}{2} F_o^2 = 0{,}138$ eV ($F_o = 1 \frac{V}{Å}$). Es sei darauf hingewiesen, daß der wahre Wert der Polarisierbarkeit α_{eff} unter Feldbedingungen erheblich vom Wert α abweichen kann. Für den Fall der Feldadsorption von Helium an einer Metalloberfläche ($F_o = 4{,}5 \frac{V}{Å}$) kann nach Tsong[45] $\frac{\alpha_{eff}}{\alpha}$ bis etwa 0,6 betragen.

4.2. Diskussion der Ergebnisse vom W-Drahtemitter[28]

4.2.1. Xenon und Krypton

Die Messungen am Drahtemitter liefern die gleichen Werte für die minimalen Spannungsverluste δ_o wie im Falle der Spitzenemitter. Auch hier läßt sich die Austrittsspannung ϕ_R der Retarderelektrode aus den Ionisierungsspannungen I_p der Edelgasatome bestimmen (3.1):

$$\phi_R = I_p - \delta_o = (4{,}9 \pm 0{,}1)\ \text{V} \qquad (1)$$

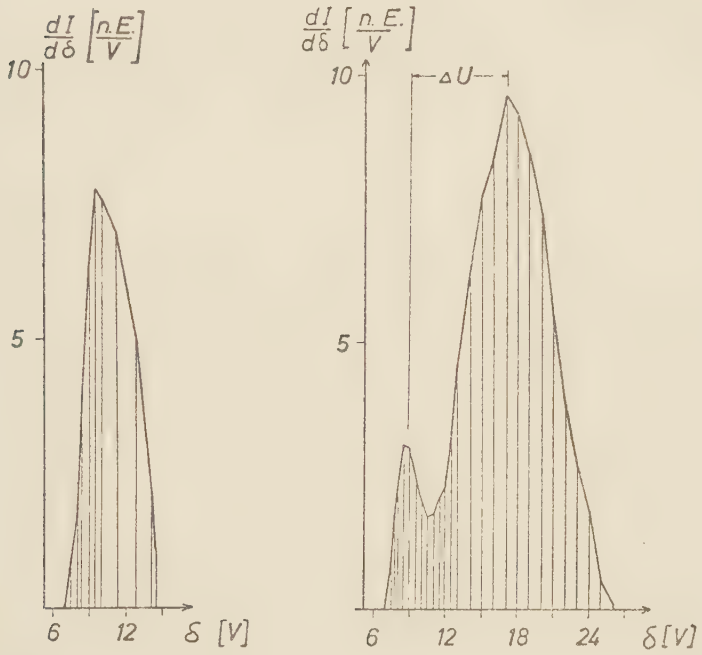
Die Differenz der minimalen Spannungsverluste δ_o von Xe^+-Ionen (m = 132) und Kr^+-Ionen (m = 84) entspricht ebenfalls (4.1) der Differenz der Ionisierungsspannungen von Xenon und Krypton (Abb. 22a und b):

$$\delta_o(Kr^+) - \delta_o(Xe^+) = (1{,}85 \pm 0{,}10)\ \text{V} \qquad (2)$$

Die Ergebnisse (1) und (2) zeigen, daß es beim Wolframdrahtemitter den Metallspitzenemittern vergleichbare Ionenbildungsprozesse geben muß. Im Gegensatz zu Metallspitzenemittern weist die differenzierte Energieverteilung der Xe^+-Ionen aus der Drahtemitterquelle zwei Maxima auf (Abb. 36). Das erste Maximum geringer Ionenintensität liegt hier unter dem Peak der Xe^+-Ionen aus der Spitzenemitterquelle. Die meisten Ionen aus der Drahtemitterquelle haben jedoch höhere Spannungsverluste (Abb. 21) und werden erst im zweiten Peak sichtbar. Die Spannungsverluste gehen hier bis etwa 25 V. Derartige Verluste führen wegen der geringeren kinetischen Energie der Ionen zu einer Verschiebung des Massensignals.[31] Ein exakter Zusammenhang zwischen den gefundenen Massenverschiebungen (Spitzenemitter-Drahtemitter) ist

Abbildung 36

Differentielle Energieverteilungen von Xe^+-Ionen aus der Drahtemitterquelle im Vergleich mit Xe^+-Ionen vom Platinspitzenemitter

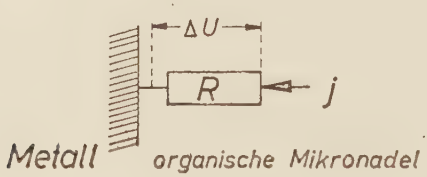


Spitzenemitter
U_Z = -2,75 kV

Drahtemitter
U_Z = -7 kV

Die Intensität I ist in normierten Einheiten (n.E.) angegeben. Es wurden die integralen Energieverteilungen aus Abb. 17 bzw. 21 graphisch differenziert. Das Energieverlustspektrum von Xe^+-Ionen aus der Spitzenemitterquelle enthält im Gegensatz zum Drahtemitter nur einen Peak. Die Potentialverschiebung $\Delta U \approx 10$ V entspricht dem Potentialabfall an den organischen Mikronadeln auf dem Wolframdraht (Abb. 20).

aus ionenoptischen Gründen (unterschiedliche Emission der verschiedenen Emittertypen) nicht herzustellen.
Aus der Potentialverschiebung ΔU (Abb. 36) läßt sich ein Wert für die Leitfähigkeit der organischen Whisker abschätzen, wenn man folgende Modellvorstellung zugrunde legt[32] (ohm'sches Verhalten)[+].



Die Leitfähigkeit $\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{F}$ des Widerstandes R, der eine organische Mikronadel repräsentieren soll, berechnet sich aus:

$$\sigma = \frac{j \cdot l}{\Delta U \cdot F} \quad \left[\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}\right]$$

j Strom durch den Widerstand

l Länge des Widerstandes

ΔU Potentialabfall über R

F Querschnitt

Eine Abschätzung für $\frac{1}{F}$ läßt sich auf Grund der Aufnahmen aus Abb. 20 durchführen und liefert einen Wert von etwa $3 \times 10^7 cm^{-1}$.

[+] Siehe dazu auch 4.2.2.

j ist aus einer Messung des Emittergesamtstromes bekannt und wird für eine Mikronadel auf etwa 10^{-12}A abgeschätzt. (Es werden etwa 10^4 wirksame Emitterspitzen zugrunde gelegt[3]). ΔU ist aus der differentiellen Energieverteilung (Abb. 36) bekannt:

$$\Delta U \approx 10 \text{ V}$$

Somit ergibt sich für σ größenordnungsmäßig[33]:

$$\sigma \approx 10^{-5} \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Dieser Wert liegt im Bereich der Leitfähigkeit σ_H der Halbleiter[3] ($10^4 \ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} > \sigma_H > 10^{-8} \ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [34]). Derrick und Robertson[32] geben für ihr System+) $10^{-8} \ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ an. Das oben abgeschätzte Ergebnis für σ zeigt, daß es für verschiedene Aktivierungssubstanzen unterschiedliche Leitfähigkeiten der aufgewachsenen Mikronadeln gibt.

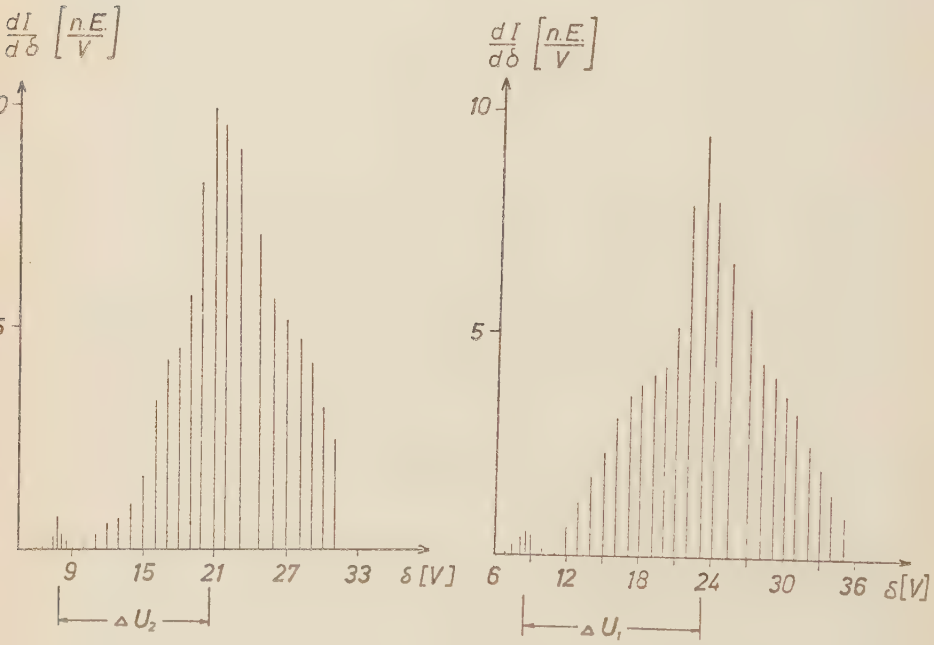
4.2.2. $C_6H_{12}^+$-Ionen und Eigenschaften der Mikronadeln, Feldkondensation

Die Energieverteilungen der Zyklohexanionen (Abb. 37) weisen höhere Potentialverschiebungen ΔU (12 V bis 18 V) auf, als die der Xenonionen ($\Delta U \approx 10$ V). Dabei war die Ziehspannung im Fall des Xenon (-7 kV) höher als im Fall des Zyklohexans (-5 kV, -6 kV). Die gefundenen Potentialverschiebungen können also nicht durch dielektrische Verluste[31] entlang der Mikronadeln erklärt werden. Der größere Ionenstrom j im Fall des leichter ionisierbaren Zyklohexans erzeugt eine größere Potentialverschiebung ΔU gegenüber der Metallunterlage als bei Xenon und Krypton

+) Die Aktivierung wurde hier nicht mit Benzonitril vorgenommen.

Abbildung 37

Vergleich der differentiellen Energieverteilungen von $C_6H_{12}^+$-Ionen aus der Drahtemitterquelle bei zwei verschiedenen Ziehspannungen U_Z



U_Z = -5 kV

U_Z = -6 kV

Die Potentialverschiebung ΔU_1 (etwa 17 V) ist größer als ΔU_2 (etwa 13 V).

(4.2.1.). Dies bestätigt die von Derrick und Robertson[32] allgemein angenommene ohm'sche Verhaltensweise der Mikronadeln.
Minimale Spannungsverluste der $C_6H_{12}^+$-Ionen lagen bei etwa 6 V. Es zeigte sich eine Ziehspannungsabhängigkeit, wonach bei höheren Ziehspannungen größere Spannungsverluste auftraten (Abb. 24). Beim Hydrazin war am Drahtemitter eine ähnliche Erscheinung zu beobachten (Abb. 27). Demnach liegt eine Feldkondensation[3] des Zyklohexans auf den Emitterspitzen vor, die zusätzliche Spannungsverluste dielektrischer Natur verursacht. (Für NO wird diese Erscheinung näher untersucht, 4.3.1.). Appearancepotentialmessungen waren deswegen besonderen Schwierigkeiten unterworfen, da schon ein geringer Feldkondensateffekt die minimalen Spannungsverluste stark verfälschen kann (siehe z.B. Abb. 31). Aus den Energieverteilungen der Edelgasionen (4.2.1.) und der Zyklohexanionen ist zu entnehmen, daß es Ionenbildungsprozesse direkt an der Wolframoberfläche geben muß. In Abbildung 38 ist eine in 4.2.1. bereits erwähnte Modellvorstellung weiterentwickelt. Hier werden dielektrische Spannungsverluste zusätzlich in die Überlegungen einbezogen.
Diese Erklärung kann die im DC-Betrieb (Abb. 24) gemessenen Appearancepotentiale der Zyklohexanionen verständlich machen:

$$AP_{DC}\ (C_6H_{12}^+) = (10{,}5 \text{ bis } 12{,}5)\ V$$

(mit wachsender Ziehspannung U_Z)

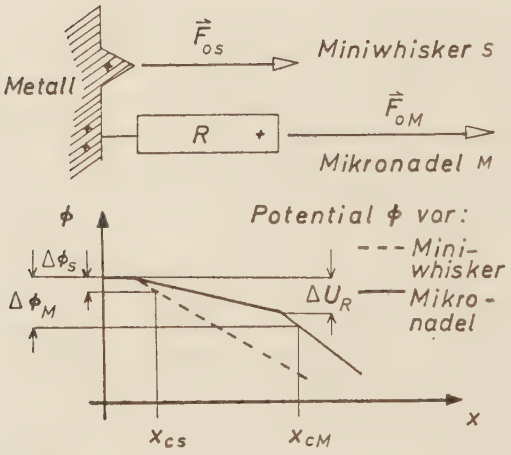
$$I_P\ (C_6H_{12}^+) = (9{,}88 \pm 0{,}02)\ V^{(26)}$$

Mit wachsender Feldstärke nehmen die dielektrischen Potentialverluste ΔU_{DS} (Abb. 38b) von etwa 0,5 V auf etwa 2,5 V zu[+].

[+] Die Dicke der "Kondensatschicht" geht vermutlich mit abnehmender Ziehspannung U_Z zu kleineren Werten über.

Abbildung 38a

Verhältnisse am Drahtemitter ohne Feldkondensation

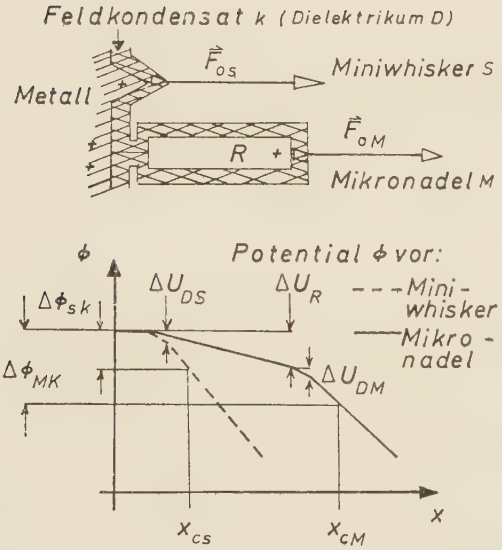


Vor den Miniwhiskern S direkt auf der Metalloberfläche herrscht die Feldstärke F_{os} . Hier werden Ionen im Abstand x_{cs} feldionisiert. Sie erleiden dabei Potentialverluste $\Delta\phi_s$ wie an "normalen" Spitzenemittern. Ionen, die im Feld F_{OM} an den Mikronadeln M ionisiert werden, erleiden zusätzliche Potentialverluste ΔU_R (ca. 10 V). Bei vergleichbaren Feldstärken vor den Miniwhiskern und den Mikronadeln

$(F_{OM} \approx F_{OS})$ gilt: $\Delta\phi_M \approx \Delta\phi_s + \Delta U_R$

Abbildung 38b

Verhältnisse am Drahtemitter mit Feldkondensat



Es treten Spannungsverluste ΔU_{DS} und ΔU_{DM} längst der dielektrischen Kondensatschicht auf. Diese erhöhen die minimalen Potentialverluste $\Delta \phi_S$ und $\Delta \phi_M$:

$$\Delta \phi_S \longrightarrow \Delta \phi_{SK} \approx \Delta \phi_S + \Delta U_{DS}$$

$$\Delta \phi_M \longrightarrow \Delta \phi_{MK} \approx \Delta \phi_M + \Delta U_{DM}$$

Bei Hydrazin (4.2.3.) wurden sogar Werte von ΔU_{DS} bis zu 16 V gemessen. Dennoch konnten hier Appearancepotentiale genau (praktisch ohne Verfälschungen durch dielektrische Verluste) bestimmt werden. Durch Feldverdampfung[1][2][3] kann man eine unbedeckte Oberfläche erhalten. Hier treten dann keine zusätzlichen Potentialverluste auf.
Die Messung der Energieverteilung der durch verschieden hohe Spannungspulse (U_Z^P = -1 kV ... -3 kV, Abb. 25) desorbierten Zyklohexanionen[30] lieferte minimale Spannungsverluste δ_o von (3,0 ± 0,2)V. Das entspricht einem Appearancepotential von:

$$AP_{AC} = (7,9 \pm 0,2)V$$

Dieser Wert liegt 2 V unter der Ionisierungsspannung von Zyklohexan.
Versucht man den Desorptionsprozeß nach der von Gomer[2][12] entwickelten Theorie für die Felddesorption zu beschreiben, erhält man für das minimale Energiedefizit ΔE_o (Abb. 39):*)

$$(1) \qquad \Delta E_o = I_p - \phi_E + \Lambda(F_o) - Q(F_o)$$

$\Lambda(F_o)$ Adsorptionsenergie im Feld F_o
$Q(F_o)$ Aktivierungsenergie für die Felddesorption; oder für δ_o:

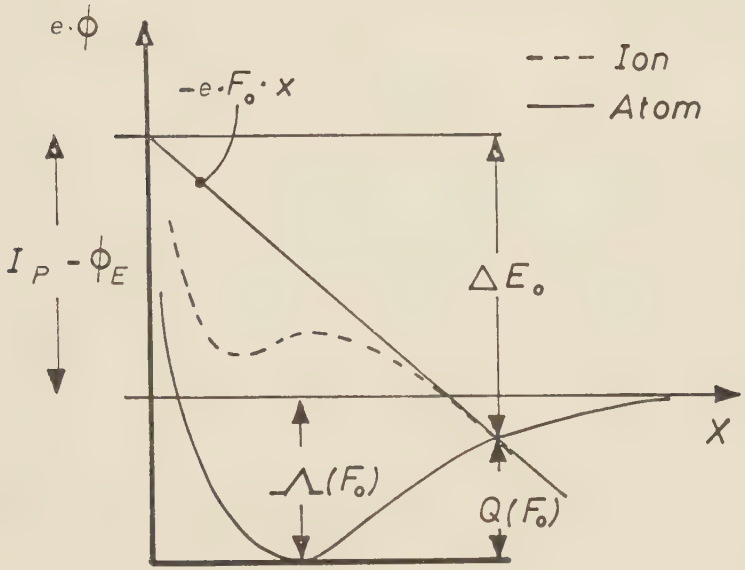
$$(2) \qquad \delta_o = I_p - \phi_R + \Delta$$

Der Wert für Δ kann nur positiv sein (Abb. 39). Deswegen sollte man nach der Theorie[12] für den Desorptionsprozeß ein erhöhtes Energiedefizit erwarten. Dies ist im Fall der Verdampfung von Silberatomen auch beobachtet worden.[35] Diese einfache

*) Im Fall der Feldionisation ergibt sich wegen:
$\Lambda(F_o) = Q(F_o)$ $\quad \boxed{\Delta E_o = I_p - \phi_E}$
(vgl. mit (4) in 1.3).

Abbildung 39

Felddesorption nach Gomer[12]



Potentielle Energie $e \cdot \phi$ für das Atom bzw. Ion im Abstand x vor einer Metalloberfläche im elektrischen Feld F_o.

I_p Ionisierungsenergie des Atoms
ϕ_E Austrittsarbeit Emitter
$\Lambda(F_o)$ Adsorptionsenergie im Feld F_o
$Q(F_o)$ Aktivierungsenergie im Feld F_o
ΔE_o minimales Energiedefizit

Dem Diagramm entnimmt man folgende Beziehung:

$$\Delta E_o = I_p - \phi_E + \Lambda(F_o) - Q(F_o)$$

Anwendung der Gomer'schen Theorie liefert keine Erklärung für die Unterschreitung der minimalen Spannungsverluste. Sakurai und Müller[36] berichten in einer neueren Arbeit über Feldionisation in der verbotenen Zone ($x < x_c$; 1.1. Abb.2). Adsorbierte Atome erhalten Anregungsenergie durch Elektronen, die durch Feldionisation im Gasraum vor dem Emitter entstehen. Im Pulsbetrieb AC liegen die Verhältnisse so, daß sich während der Reaktionszeit t_R (Abb. 25) eine dünne Kondensatschicht bildet. (Sie ist vermutlich dünner als im DC-Betrieb, da hier der Gleichspannungsanteil U_Z nur 4,3 kV beträgt.) Während der Pulsdauer t_D (Desorptionszeit, Abb. 25) wird diese Schicht unter Einfluß der in (36) beschriebenen Sekundärprozesse (normale Feldionisation und Elektronenanregung) felddesorbiert. Diese Vorstellung kann durch folgende experimentelle Befunde untersützt werden:

(1) Die Energieverteilung der so gebildeten Ionen ist schmaler, da dielektrische Verluste entfallen (Abb. 25).

(2) Es ist keine Stufe in der Energieverteilung der Ionen erkennbar (die beiden Prozesse der Ionenbildung "verschmieren" die Energieverteilung im Bereich kleiner Spannungsverluste).

(3) $AP_{AC}\ (C_6H_{12}^+) \prec I_P\ (C_6H_{12}^+)$

Die Folgerungen aus den wenigen Experimenten mit der Pulsmethode sind sicher durch weitere Versuche zu erhärten. (z.B. mit anderen Substanzen). Jedoch ist eine qualitative Übereinstimmung mit den von Thimm gemachten Untersuchungen[30] vorhanden. Hier wird allerdings nicht die Existenz der oben beschriebenen Miniwhisker berücksichtigt. Die Retarding-Methode bietet nun die Möglichkeit, auch für andere Substanzen Appearancepotentiale zu bestimmen, die mit Ionenbildungsprozessen

an den Miniwhiskern erklärt werden müssen. Die Ergebnisse für Hydrazin (N_2H_4) werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

4.2.3. Hydrazin, Oberflächenreaktionen

Hydrazin ist in unserer Arbeitsgruppe schon häufiger mit feldionenmassenspektroskopischen Methoden untersucht worden [37][38]. In den Spektren traten protonierte und dissoziierte Produkte des N_2H_4 als einfach geladene Ionen auf. Diese Erscheinung wurde durch Oberflächenreaktion (z.B. Protonenübergang an einer Pt-Oberfläche unter Feldeinfluß[37]) gedeutet:

$$2N_2H_4 \xrightarrow[\text{Oberfläche}]{\text{Feld}} N_2H_5^+ + N_2H_3 + e^- \text{ (Metall)}$$

In der vorliegenden Arbeit wurden bei der Feldionisation von Hydrazin am oben beschriebenen Drahtemitter ebenfalls protonierte Hydrazinmoleküle gefunden (Abb. 26). Wir versuchten, durch Messung der Appearancepotentiale Informationen über mögliche Ionenbildungsprozesse an den im Abschnitt 4.2.1. beschriebenen Miniwhiskern zu erhalten.

Dabei trat wie bei Zyklohexan ein Bedeckungseffekt der Metalloberfläche auf, der unerwünschte dielektrische Verluste zur Folge hatte (Abb. 27). Durch Feldverdampfung[1] konnte dieser Störeinfluß, welcher höhere Werte für δ_o vortäuscht, weitgehend ausgeschaltet werden.
Folgende Resultate wurden an den unbedeckten Miniwhiskern erzielt:

Massenzahl	Struktur	AP[V]	I_p[V] (26)
32	$N_2H_4^+$	8,3 ± 0,1	8,74 ± 0,06
33	$N_2H_5^+$	8,3 ± 0,1	
17	NH_3^+	10,2 ± 0,1	10,07 ± 0,05 (aus NH_3)
18	NH_4^+	8,1 ± 0,1	

Die Bildung des Hyrazinmutterions muß im wesentlichen in der Gasphase erfolgt sein, da keine Feldstärkeabhängigkeit des Appearancepotentials festgestellt wurde (3.2.4.). Der Vergleich des gefundenen Appearancepotentials für $N_2H_4^+$-Ionen mit dem photoelektrisch gemessenen Wert[26] zeigt gegenüber NH_3^+-Ionen eine geringe Abweichung, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Sie geht hier in die gleiche Richtung wie im Fall des Zyklohexans (4.2.2.), ist aber eine Größenordnung kleiner. Sekundärprozesse wie in Abschnitt 4.2.2. beschrieben können deswegen nicht ganz ausgeschlossen werden. (Da der Wirkungsquerschnitt für Elektronenanregung mit der räumlichen Ausdehnung der Moleküle wächst[36], sollte bei N_2H_4 dieser Einfluß höher sein als bei NH_3.) Für Ammoniak ist das gemessene Appearancepotential mit dem photoelektrischen Wert[26] innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Die Dissoziation der Hydrazinmoleküle hat offenbar keinen wesentlichen Einfluß auf die Feldionisation des NH_3, wenn man den Supply von undissoziiertem N_2H_4 zugrunde legt.*) Würde diese Dissoziation in der

*) Die Dissoziationsenergie des N_2H_4 beträgt etwa 2,4 eV (39)(40). Die Hydrazinprobe wurde gekühlt und vor Licht geschützt. Dennoch ist eine Dissoziation des Hydrazins im Probenbehälter nicht ganz auszuschließen.

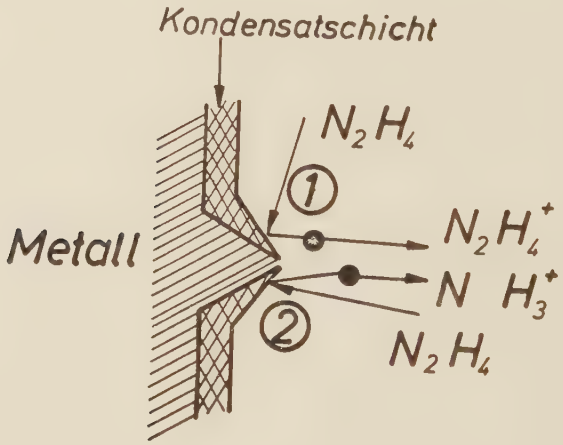
Gasphase erfolgen, wäre ein geändertes Appearancepotential der NH_3^+-Ionen gegenüber der Ionisierungsspannung zu erwarten.[4] Eine Dissoziation des N_2H_4 mit anschließender Reaktion in der Gasphase (die Teilchendichte im Feld vor den Spitzen kann einige Größenordnungen[3] höher sein als ohne Feld) erscheint deswegen unwahrscheinlich. Wir können annehmen, daß die oben beschriebene und weitere Reaktionen in einer Kondensatschicht stattfinden. Die im hohen Feld gebildeten Teilchen werden vom angelegten Feld desorbiert (Abb. 38b). Die Ionisation der Hydrazinmoleküle und der Ammoniakmoleküle kann von zwei Stoßprozessen begleitet sein (Abb. 40a, ① und ②). Im Bereich ① vor dem Metallemitter möge die Feldstärke noch nicht so hoch sein, daß die vom polarisierten Molekül aufgenommene Dipolenergie zur Fragmentierung beim Stoß mit der Oberfläche führt. Auf diese Weise gelangt das reflektierte Molekül (es können auch mehrere Stöße stattfinden[1]) in die Ionisationszone vor dem Emitter, wo es feldionisiert wird. Der Punkt in Abbildung 40a soll den minimalen Abstand x_c aus Abbildung 2 darstellen und entspricht dem gemessenen Appearancepotential von 8,3 V. Im Fall ② soll die kinetische Energie $\frac{m \cdot v^2}{2} = \mu \cdot F_o + \frac{\alpha}{2} \cdot F_o^2$ im Feld F_o (μ permanentes Dipolmoment, α Polarisierbarkeit des Moleküls) so hoch sein, daß beim Stoß des N_2H_4-Moleküls Fragmentierung an der Oberfläche erfolgt.+) Das entstandene Ammoniakmolekül kann dann nach Verlassen der Oberfläche ebenso wie das N_2H_4-Molekül im Fall ① feldionisiert werden.
Eine Abschätzung der Bildungsenergie für das NH_4^+-Ion kann durch einfache thermodynamische Überlegungen erfolgen:[6][9]

+) Bei einem Feld F_o von 0,5 $\frac{V}{Å}$ erhält man für $\mu \cdot F_o \simeq 0{,}2$ eV (μ = 1,85 Debye[41]). Diese Energie entspricht einer Temperatur von etwa 2000°C.

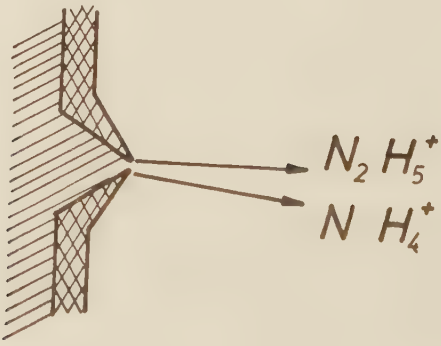
Abbildung 40

Zur Bildung von $N_2H_4^+$, $N_2H_5^+$, NH_3^+ und NH_4^+ aus N_2H_4 am Drahtemitter

(a) Bildung von $N_2H_4^+$ und NH_3^+ (Feldionisation)



(b) Bildung von $N_2H_5^+$ und NH_4^+ (Felddesorption)



(1) $NH_3 + H \xrightarrow{e^-} NH_4^+$ | $\Delta H_1 = +4{,}3$ eV

(2) $2NH_3 \xrightarrow{e^-} NH_4^+ + NH_2$ | $\Delta H_2 = +8{,}8$ eV

(ΔH Reaktionswärme)

In beiden Fällen ist der Einfluß der Oberfläche und des hohen elektrischen Feldes nicht berücksichtigt. Im Fall (1) würde eine Aufbrechung einer Wasserstoff-Oberflächenbindung eine Erhöhung von ΔH_1 zur Folge haben. Bei Fall (2) ist die zur Berechnung von ΔH_2 herangezogene Dissoziationsenergie[40] im Feld wegen der zusätzlichen Polarisierung des Moleküls geändert (vermutlich kleiner). Der gemessene Wert des Appearancepotentials (8,1 V) läßt unter den gegebenen Bedingungen einen nach (2) ablaufenden Mechanismus wahrscheinlich erscheinen. Auf die Problematik der Beschreibung von Oberflächenreaktionen wird im Abschnitt 4.3. noch einmal eingegangen.

4.3. Spitzenemitter

4.3.1. Bemerkung zu dielektrischen Spannungsverlusten erläutert am Beispiel NO-Wolframspitzenemitter

Im hohen elektrischen Feld F_o vor einer Feldionenemitterspitze ist das mittlere elektrische Dipolmoment $\bar{\mu}$ immer etwa in der Größenordnung des molekularen Dipolmomentes μ . Für NO ist beispielsweise das Argument $x = \frac{\mu \cdot F_o}{k \cdot T}$ der Langevin Funktion $L(x)$[42] bei einer Feldstärke $F_o = 0{,}5 \frac{V}{Å}$ etwa 2,5, sofern man thermische Akkomodation[1] der NO-Moleküle an eine auf Raumtemperatur befindliche Emitterspitze voraussetzt. ($k \cdot T \simeq 10^{-14}$ erg).

Unter diesen Bedingungen gilt:

$$\bar{\mu} = L(x) \cdot \mu \approx 0{,}5\,\mu$$

Die Moleküldipole sind also fast vollständig im Feld F_o ausgerichtet.[43] Sie erfahren starke Anziehungskräfte in Richtung auf die Emitterspitze. Die Anlagerung (Feldkondensation, Feldadsorption[3]) der Moleküle an die positiv geladene Emitteroberfläche wird allerdings durch die Feldionisation reduziert. Bei genügend hohen Feldstärken kann der Feldionisationsprozeß eine Anlagerung der Moleküle weitgehend verhindern, wie in Abbildung 31 demonstriert ist. Aus dem gemessenen Potentialverlust ΔU_D entlang der dielektrischen Kondensatschicht läßt sich eine Abschätzung für die Dicke dieser Schicht machen: Es gilt nämlich (Abb. 41):

$$\varepsilon = \frac{d_1}{d_o}$$

ε Dielektrizitätskonstante

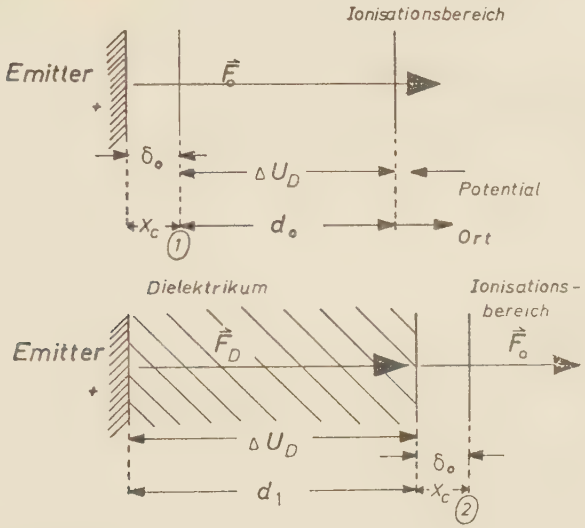
d_1 Dicke der Schicht

$$d_o = \frac{\Delta U_D}{F_o} \approx 20\,\text{Å} \qquad \left(F_o \simeq 0{,}5\ \frac{V}{\text{Å}}\right)$$

Nimmt man ε zu etwa 2 an[46], so ergibt sich eine Schichtdicke d_1 von größenordnungsmäßig 50 Å. Es sei daran erinnert, daß im Fall des Hydrazins am Drahtemitter auch eine Schichtenbildung auftrat (4.2.3.). Wegen der unterschiedlichen Spitzenradien der Miniwhisker (4.2.1.) konnte dort die Verschiebung des minimalen Spannungsverlustes δ_o aber nicht so eindeutig gezeigt werden (Abb. 27), wie im Fall der Ionisation von NO an einer Wolframspitze (Abb. 31).

Abbildung 41

Situation vor und nach dem Aufbau einer Kondensatschicht (NO am Wolframspitzenemitter)



F_o elektrisches Feld im Vakuum

δ_o minimaler Spannungsverlust für die Bildung von NO^+

ΔU_D Spannungsabfall im Dielektrikum

d_1 Dicke der dielektrischen Kondensatschicht

F_D elektrisches Feld im Dielektrikum

Die Spannung $\delta_o + \Delta U_D$ entspricht der im Experiment eingestellten Batteriespannung δ = 15 V (Abb. 31b). Nur NO^+-Ionen aus dem Spannungsintervall $[\delta_o, \delta_o + \Delta U_D]$ werden nachgewiesen. Während der Aufwachszeit der NO-Schicht wandert der minimale Abstand x_c (Abb. 2) von (1) nach (2). Es werden keine Ionen mehr registriert.

Es gilt: $\varepsilon = \frac{d_1}{d_o}$

wobei $d_o = \frac{\Delta U_D}{F_o}$ und ε die Dielektrizitätskonstante der Kondensatschicht ist.

4.3.2. Ammoniak an Rhodium und Platin

Folgende Appearancepotentiale AP von NH_3^+- und NH_4^+-Ionen konnten bestimmt werden (3.3.2.):

Ion	Emitter	AP [V]	I_P [V]
NH_3^+	Pt	10,0 ± 0,1	10,07 [26]
NH_4^+	"	6,5 ± 0,1	5,9 ± 0,5 [8]
NH_3^+	Rh	10,0 ± 0,1	10,07
NH_4^+	"	6,6...7,7	5,9 ± 0,5

Zum Vergleich ist in der Tabelle auch das von Melton und Joy [8] angegebene Ionisationspotential für ein NH_4-Molekül angegeben. Die Existenz dieses Moleküls wird allerdings stark angezweifelt [9] [+]. Beim Rhodiumspitzenemitter konnte eine Feldabhängigkeit des Appearancepotentials von NH_4^+ nachgewiesen werden. Mit wachsender Ziehspannung U_Z erhöhten sich die Werte für AP (Abb. 34):

U_Z [kV]	AP [V]
4	6,6 ± 0,1
5	6,8 ± 0,1
6	7,2 ± 0,1
7	7,7 ± 0,1

[+] Für den dreiwertigen Stickstoff stellt die Verbindung NH_3 unter Normalbedingungen die stabilste Konfiguration dar.

Die gefundenen Werte liegen im Bereich der bereits in 4.2.3. angegebenen Reaktionswärmen für die beiden Reaktionen:

(1) $NH_3 + H \xrightarrow{e^-} NH_4^+$ | $\Delta H_1 = 4{,}3$ eV

(2) $2NH_3 \xrightarrow{e^-} NH_4^+ + NH_2$ | $\Delta H_2 = 8{,}8$ eV

Mit wachsender Feldstärke verschiebt sich der Reaktionsablauf offensichtlich auf den in (2) beschriebenen Mechanismus hin. Diese Reaktion kann auch bei hohen Feldstärken nicht in der Gasphase ablaufen.+) Das Verhältnis von NH_3^+- zu NH_4^+-Ionenintensität geht hier gegen eins (Abb. 35).
Eine zweite Möglichkeit, die beobachtete Feldstärkeabhängigkeit zu verstehen, kann mit dem Gomermodell für die Felddesorption, erfolgen (Abb. 39). Wenn man nach Melton [8] annimmt, daß NH_4-Moleküle auf der Emitteroberfläche existieren und dort absorbiert sind, läßt sich der minimale Spannungsverlust δ_o der felddesorbierten Teilchen ableiten[12]:

$$\delta_o = I_p - \phi_R + \Lambda - Q(F_o) + E_D(N)$$

Hier ist Λ die Asorptionsenergie ohne Feld und $E_D(N)$ die Dipolenergie des Neutralteilchens:

$$E_D(N) = \mu \cdot F_o + \frac{\alpha}{2} \cdot F_o^2 \quad (12)$$

+) Die Teilchendichte n_t nimmt exponentiell mit der Feldstärke F_o zu[3]:

$$n_t = n_g \cdot \exp\left(\frac{\mu \cdot F_o + \frac{\alpha}{2} \cdot F_o^2}{k \cdot T}\right)$$

Die freie Weglänge eines Moleküls vor der Spitze ist jedoch gegenüber der geometrischen Ausdehnung der Ionisationszone (Bereich hoher Feldstärke F_o) sehr viel größer[46]. Deswegen sind Stoßprozesse auszuschließen. Würden Stoßprozesse tatsächlich die Änderung des Appearancepotentials der NH_4^+-Ionen verursacht haben, müßten die Appearancepotentiale der NH_3^+-Ionen ebenfalls eine Feldstärkeabhängigkeit zeigen. Dies wurde nicht beobachtet (Abb. 34).

In Abbildung 39 erkennt man, daß mit wachsender Feldstärke die Aktivierungsenergie $Q(F_o)$ abnehmen muß. (Nach Gomer mit $\sqrt[2]{F_o}$). δ_o wächst also mit steigender Feldstärke F_o.
Die Entscheidung, ob man die Feldstärkeabhängigkeit der Appearancepotentiale der NH_4^+-Ionen mit einfachen thermodynamischen Überlegungen oder mit der Theorie der Felddesorption durchführen muß, kann an dieser Stelle nicht erfolgen. Jedoch zeigen die gewonnenen Ergebnisse, daß eine Argumentation nach Anway[6] überprüft werden muß.
Diese besteht darin, das gemessene Appearancepotential mit einer Reaktion auf der Oberfläche zu beschreiben (1.2.).
Für NH_4^+ muß, benutzt man Anway's Argumentation, eine Vielfalt von Reaktionsabläufen zwischen den Reaktionen (1) und (2) angenommen werden. In der Arbeit von Forbes[44], die mir nach Abfassung dieser Dissertation zugänglich wurde, wird ebenfalls auf die Problematik der Beschreibung von Appearancepotentialen von protonierten Molekülen hingewiesen. Eine zufriedenstellende theoretische Beschreibung steht aber noch aus, da es bisher nur wenig Daten gibt[9] [10].

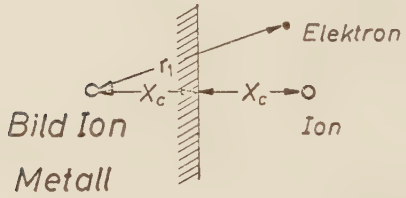
5. ZUSAMMENFASSUNG

Kombiniert man Energie- und Massenanalyse von feldionisierten Atomen oder Molekülen in geeigneter Weise, lassen sich Appearancepotentiale AP bestimmen. Es wird eine Energiefilterlinse vorgestellt, mit der AP's unter günstigen Bedingungen auf 50 mV genau festzulegen sind. Die Bestimmung der Appearancepotentiale für Primärteilchen (Xe^+, Kr^+, NO^+, NH_3^+) zeigt innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit des AP von Bildkraftpotentialen und Polarisationsenergien.[4][6][9][10] Dies kann in Übereinstimmung mit Überlegungen von Müller und Tsong[1] mit der Reflexion von Teilchen an der Emitteroberfläche erklärt werden.
Die Analyse der an einem aktivierten Wolframdraht[3][28] gebildeten Feldionen ermöglicht eine Abschätzung der Leitfähigkeit σ der organischen Mikronadeln ($\sigma \approx 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$). Die Existenz von "Miniwhiskern" wird durch Energieverteilungsmessungen nachgewiesen.[33] Es wird eine Oberflächenreaktion von Hydrazin an den vermutlich metallischen Minispitzen diskutiert.
An einem Rhodiumspitzenemitter wird eine Feldabhängigkeit der Appearancepotentiale von NH_4^+ gemessen: (6,6 ± 0,1)V ...(7,7 ± 0,1)V. Diese Erscheinung kann qualitativ mit einfachen thermodynamischen Betrachtungen erklärt werden. Ebenso liefert die Anwendung der Theorie der Felddesorption[12] eine mögliche Erklärung. Die Entscheidung für die von Anway ausgehenden Überlegungen[6] erscheint durch die neuen Daten zweifelhaft.

6. ANHANG 1

Abschätzung der Korrektur für ΔE_{OTH}

Ionenrumpf mit Bindungselektron vor einer Metalloberfläche im hohen elektrischen Feld



Boudreaux und Cutler[5] machen folgenden Ansatz für das Störpotential an der Stelle x_c vor der Metalloberfläche:

$$V(x_c) = -\frac{e}{4x_c}\cdot(1 - e^{-\lambda \cdot x_c}) + \frac{e}{r_1}\left(1 - \frac{\Delta_p}{2x_c} - \frac{\Delta_p^2}{4\cdot x_c^2}\right) + F_o \cdot x_c$$

Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Metall (im wesentlichen Bildkraftpotential). Der zweite Summand stellt die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Bild des im Feld F_o polarisierten Ions dar. $F_o \cdot x_c$ ist das Potential des elektrischen Feldes an der Stelle x_c. Vernachlässigt man die beiden ersten Terme, so erhält man für $V^{(o)}(x_c)$ bei $F_o = 2{,}3 \frac{V}{Å}$ und x_c = 3,52 Å

$$V^{(o)}(x_c) = 8{,}096 \text{ V}$$

Die Korrektur $V(x_c) - F_o \cdot x_c$ ergibt einen Wert von 0,837 V für folgende (in (4) angegeben) Werte:

$$\lambda = 1{,}24\ \text{Å}^{-1} \qquad \Delta_p = \frac{\alpha \cdot F_o}{2e} \approx 0{,}7\ \text{Å}$$

(α Polarisierbarkeit)

r_1 ist näherungsweise gleich $2x_c = 7$ Å gesetzt. (keine Polarisation des Atoms).
Somit erhält man für das theoretisch zu erwartende Energiedefizit

$$\Delta E_{o\,TH_1} = e\, V^{(o)}(x_c) + 0{,}837\ \text{eV}$$

$$= 8{,}933\ \text{eV}$$

Der wirkliche Wert für $\Delta E_{o\,TH}$ sollte etwas höher liegen, da r_1 in Wahrheit kleiner als $2x_c$ ist.
Setzt man $r_1 = 2(x_c - \Delta_p) = 5{,}6$ Å (maximale Polarisation des Atoms), so erhält man für $\Delta E_{o\,TH_2} = 9{,}411$ eV.

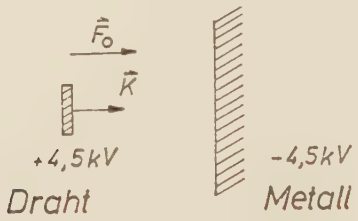
Der Mittelwert von beiden Werten liegt bei

$$E_{o\,TH} = 9{,}172\ \text{eV}$$

7. ANHANG 2

Aktivierter Draht als Feldionenemitter

Bringt man einen Draht in ein hohes elektrisches Feld F_o vor einer Metalloberfläche, so können erhebliche Zugkräfte K auftreten



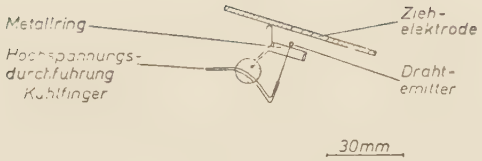
Für die Kraft pro Flächeneinheit gilt hier[3]

$$\sigma_{F_o} = \frac{10^{-8}}{8 \cdot \pi} \left(\frac{F_o}{300} \right)^2 \left[\frac{kp}{mm^2} \right] \quad , \; F_o \text{ in } \frac{V}{cm}$$

Bei einer Feldstärke von $7 \times 10^7 \frac{V}{cm}$ erhält man für σ_{F_o} etwa $22 \frac{kp}{mm^2}$. Bei einer Drahtfläche von 0,06 mm^2 wirkt also eine Kraft von etwa 1 kp auf den Draht. Diese Kraft führt zum Abreißen des Drahtes an den Aufhängungspunkten.[3] (Wir konnten im Lichtmikroskop die Bruchstellen dort nachweisen).
Bringt man den Draht auf der Achse eines Zylinders an, kompensieren sich die Zugkräfte. In unserem Fall konnten durch die in Abbildung 42 gezeigte Konstruktion die Zugkräfte soweit eingeschränkt werden, daß Ziehspannungen U_Z bis etwa 10 kV angelegt werden durften.

Abbildung 42

Anordnung in der Drahtemitterfeldionenquelle



Es konnten Ziehspannungen U_Z (Potentialdifferenz Ziehelektrode-Drahtemitter) bis etwa 10 kV angelegt werden.

8. LITERATURVERZEICHNIS

(1) Erwin W. Müller and Tien Tzou Tsong
Field Ion Microscopy, Principles and Applications
American Elsevier Publishing Company, Inc., New York 1969

(2) Robert Gomer
Field Emission and Field Ionization
Harvard University Press
Cambridge, Massachusetts, 1961

(3) H. D. Beckey
Field Ionization Mass Spectrometry
Friedr. Vieweg und Sohn GmbH
Braunschweig 1971

(4) Tsong, T.T.,and Müller, E.W.
J. Chem. Phys. 41, 3279 (1964)

(5) Boudreaux, D.S., and Cutler, P.H.
Surface Sci. 5, 230 (1966)

(6) Anway, A.R., J. Chem. Phys. 50, 2012 (1969)

(7) Jason, A., Phys. Rev. 156, 266 (1967)

(8) Melton, C.,and Joy, H., J. Chem. Phys. 46, 4275 (1967)

(9) Goldenfeld, I.V., Korostyshevsky, I.Z., and Mischanchuk, B.G.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 13, 297 (1974)

(9a) Goldenfeld, I.V., priv. Mitteilung (1974)

(10) Heinen, H.J., Röllgen, F.W., and Beckey, H.D.
Z. Naturforsch. 29a, 773 (1974)

(11) Boudreaux, D.S.,and Cutler, P.H.
Phys. Rev. 149, 170 (1966)

(12) Gomer, R., J. Chem. Phys. 31, 341 (1959)

(13) Hanson, R., Inghram, G.
Surface Sci. 55, 29 (1976)

(14) Waugh, A.R., Southon, M.J.
J. Phys. D Appl. Phys. 9, 1017 (1976)

(15) "A Handbook on Mass Spectroscopy" by Mark G. Inghram
and Richard J. Hayden
Nuclear Science Series Report No. 14
National Academy of Sciences-National Research Council
Washington, D.C. (1954)

(16) Saure, H., Dissertation TU Berlin (1969)

(17) A. Martin und J. Block, Messtechnik 5, 155 (1973)

(18) Zei, M.S., Dissertation FU Berlin (1971)

(19) Ernst, N., Diplomarbeit
Universität Münster (1973)

(20) Quitzow, W., Block, J.H.
Z. angew. Phys. 31, 193 (1971)

(21) "Design of Retarding Field Energy Analyzers"
Simpson, J.A.
Rev. Sci. Instr. 32, 1283 (1961)

(22) Kessler, J. und Lindner, H.
Z. f. angew. Phys. 18, 7 (1964)

(23) "The transport of charged particle beams" by A.P. Banford
London Spon Limited 1966, page 43 ff.

(24) Septier, A.
Focusing of charged particles
Vol. 1, Academic Press, New York, London, (1967)
Chapter 2.2., page 251 ff.

(25) Timm, U.
"Zur Berechnung elektrostatischer Linsen"
Z. Naturforsch. 10a, 593 (1955)

(26) Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats
of Formation of Gaseous Positive Ions
Nat. Bur. Stand. (U.S.), 26, 289 pages (June 1969)

(27) Handbook of Chemistry and Physics
55TH Edition, 1974-75, E 82
Editor R.C. Weast, published by Cranwood Parkway
Cleveland, Ohio

(28) Migahed, M.D., and Beckey, H.D.
Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. 7, 1 (1971)

(29) Weissler, G.L., Samson, J.A.R., Ogawa, M., and Cook, G.R.
J. Opt. Soc. Am. 49, 338 (1959)

(30) Thimm, H., Block, J.H.
Field Ionization Processes on Organic Needle Emitters
FHI Berlin (1975), unveröffentlicht

(31) Block, J.H.,and Zei, M.S.
Surface Sci. 27, 419 (1971)

(32) Derrick, P.J., Robertson, A.J.B.
Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 3, 409 (1969)

(33) Block, J.H., Ernst, L.,and Ernst, N.
Japan J. appl. Phys. 14, 1813 (1975)

(34) siehe z.B.
Pfeifer, H.: Halbleiterelektronik
WTB Band 43, Akademieverlag Berlin (1970), Seite 11

(35) Schmidt, W., priv. Mitteilung (1976)

(36) Sakurai, T.,and Müller, E.W.
Surface Sci. 49, 497 (1975)

(37) Block, J.H.
Z. Phys. Chem. N.F. 82, 1 (1972)

(38) Block, J.H., Schulz-Ekloff, G.
Journal of Catalysis 30, 327 (1973)

(39) Setser, D.W.,and Richardson, W.C.
Canad. J. Chem. 47, 2593 (1969)

(40) Wedenejew, W.J.; Gurwitsch, L.W.; Kondratjew, W.H.;
Medwedew, W.A. und Frankewitsch, E.L.
Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale
und Elektronenaffinitäten
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig (1971)

(41) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage, N 315 (1936)

(42) Moore, W.J.
Physikalische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin-New York (1973)

(43a) Domke, M., Dissertation FU Berlin (1974)

(43b) Domke, M., Block, J.H.,and Drechsler, M.
Surface Sci. 51, 451 (1975)

(44) Forbes, R.G.: A Generalised Theory of Field Ion Appearance Energies; to be published in Surface Science (July/August 1976)

(45) Tsong, T.T., J. Chem. Phys. 55, 2884 (1971)

(46) Block, J. priv. Mitteilung (1976)

9. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. Nr.

1	Energieverteilung von H^+-Feldionen
2	Mechanismus der Feldionisation
3	Prinzip des Versuchsaufbaus
4	Schema des Versuchsaufbaus
5	Vakuumsystem Gesamtapparatur
6	Feldionenquelle erste Anordnung
7	Feldionenquelle zweite Anordnung
8	Gaseinlaßsystem
9a	Nachweissystem mit Retarder
9b	Elektronik zum Nachweissystem
10	Idealfall der Retardierung eines Ions
11	Energiefilterlinse mit und ohne Mikronetz
12	Mögliche ionenoptische Anordnung für die Abbildung eines Ionenstrahles durch eine Energiefilterlinse
13	Erhöhtes Auflösungsvermögen des Massenspektrometers
14	Signal- zu Rauschverhältnis in Abhängigkeit vom Druck im Nachweissystem
15	Entstehung von "falschen" Ionen
16a	Strahldivergenz und schiefer Einfall
16b	Kontrolle der Richtung des Ionenstrahles
17	Auflösungsvermögen der Energiefilterlinse
18	Potentialverteilung in der Energiefilterlinse
19	Massenspektren der Xenon und Kryptonisotope und zugehörige Cutoffkurven von einem Platinspitzenemitter
20	Aufnahmen des mit Benzonitril aktivierten Wolframdrahtes in einem Rasterelektronenmikroskop

Abb. Nr.

21 Energieverteilung von Xe^+-Ionen vom Drahtemitter

22a Abhängigkeit der minimalen Spannungsverluste δ_o von U_Z (Xe^+) bei verschiedenen Temperaturen des Drahtemitters

22b Xenon und Krypton vom Drahtemitter

23 Massenspektrum C_6H_{12}

24 Energieverlustkurven $C_6H_{12}^+$ vom Drahtemitter

25 Potential der Ziehelektrode bei der Pulsmethode

26 Massenspektrum Hydrazin- und Tochterionen

27 Energieverlustkurven von $N_2H_4^+$-Ionen bei bedeckter und unbedeckter Drahtoberfläche

28 Signal- zu Rauschverhältnis und Energieauflösung bei den Messungen am Drahtemitter

29 Minimale Spannungsverluste für Hydrazin- und Tochterionen am Drahtemitter

30 Einsatz der Energieverteilung für Xe^+-Ionen von einem W-Spitzenemitter

31a NO^+-Ionen von einem W-Spitzenemitter

31b Zeitlicher Verlauf des Aufwachsens einer Multischicht für NO^+-Ionen

32/33 Minimale Spannungsverluste δ_o von Kr^+, NO^+ und NH_3^+, NH_4^+ an einem Rh-Spitzenemitter

34 Ziehspannungsabhängigkeit von δ_o bei NH_4^+ im Vergleich mit NH_3^+

35 Abhängigkeit $\frac{I(NH_3^+)}{I(NH_4^+)}$ von der Ziehspannung U_Z

36 Differentielle Energieverteilungen von Xe^+-Ionen aus der Drahtemitterquelle im Vergleich mit Xe^+-Ionen vom Pt-Spitzenemitter

37 Vergleich der differentiellen Energieverteilungen von $C_6H_{12}^+$-Ionen aus der Drahtemitterquelle bei zwei verschiedenen Ziehspannungen U_Z

Abb. Nr.

38a Verhältnisse am Drahtemitter ohne Feldkondensation

38b Verhältnisse am Drahtemitter mit Feldkondensation

39 Felddesorption nach Gomer

40 Zur Bildung von $N_2H_4^+$ und NH_3^+ bzw. $N_2H_5^+$ und NH_4^+ aus Hydrazin am Drahtemitter

41 Situation vor und nach dem Aufbau einer Kondensatschicht am W-Spitzenemitter

42 Anordnung in der Drahtemitterquelle

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Prof. Dr. J. Block durchgeführt und mit DFG-Mitteln gefördert.

Herrn Prof. Dr. J. Block danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Den Mitarbeitern von Prof. Block danke ich für ihre fortlaufende Unterstützung bei Diskussionen und Messungen, insbesondere den Herren G. Bozdech und G. Luhmann.

Herrn Prof. Dr. K.H. Lindenberger danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

BILDUNGSGANG

6.11.1947	geb. in Haltern/Westfalen als Sohn des Heizungsbaumeisters Franz Ernst und seiner Ehefrau Luise geb. Bertels.
1958-1966	Besuch des Städtischen Neusprachlichen Gymnasiums zu Haltern.
Herbst 1966	Reifeprüfung
1967-1968	Bundeswehrdienstzeit
1968-1973	Studium der Physik an der Universität Münster
Jan. 1974	Diplomhauptprüfung Thema der Diplomarbeit: Bau und Untersuchung eines Mottdetektors (bei Prof. Dr. J. Keßler)
Mai 1974	Beginn der Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in West-Berlin

Meine akademischen Lehrer waren u.a.:
Bittel, Block, Franz, Forstmann, Hartnagel, Hirschwald, Hoffmann, Jost, Keßler, Lindenberger.

Fred Höpfner · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 · 3138198